

Neue Pd- und Ni-Katalysatoren für die Katalytische Oxidation von Methan

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Stefan Schwarz, M. Sc.
geboren am 04.02.1989 in Schmalkalden

Bayreuth, März 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2013 bis Dezember 2016 in Bayreuth am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Rhett Kempe angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Dissertation eingereicht am: 08.03.2017

Zulassung durch die Promotionskommission: 22.03.2017

Wissenschaftliches Kolloquium: 20.12.2017

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stefan Peiffer

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Rhett Kempe	(Erstgutachter)
Prof. Dr. Jürgen Senker	(Zweitgutachter)
JProf. Dr. Sven Hüttner	(Voritz)
Prof. Dr. Matthias Breuning	

Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer-Emmet-Teller
d	mittlere Partikelgröße
δ	chemische Verschiebung
Δ	Differenz
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>et al.</i>	lateinsch: <i>et alia</i> - und andere
GC	Gaschromatograph
Gew.-%	Gewichtsprozent
HAADF	englisch: <i>high-angle annular dark-field</i>
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
Kat.	Katalysator
m	Multipllett
M	spätes Übergangsmetall
MFC	englisch: <i>mass flow cotroller</i> - Massenflussregler
NLDFT	nichtlokale Dichtefunktionaltheorie
NPs	englisch: <i>nanoparticles</i> - Nanopartikel
OAc	Acetatgruppe
PS	Polystyrol
PXRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
RO	Rohröfen
s	Singulett
SE	Metall der seltenen Erden
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
Vol.-%	Volumenprozent
willk. Einh.	willkürliche Einheiten

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Inhaltsverzeichnis	II
1 Zusammenfassung/Summary	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Summary.....	4
2 Einleitung	7
2.1 Katalytische Oxidation von Methan	7
2.2 Katalytisch aktive Komponenten	8
2.2.1 Palladium.....	8
2.2.2 Platin.....	9
2.2.3 Metalloxide	9
2.3 Katalysatorträgermaterialien.....	11
2.3.1 Oxidische Trägermaterialien	11
2.3.2 Nichtoxidische Trägermaterialien	13
2.4 Heterobinukleare Komplexe	14
2.5 Quellen.....	15
3 Überblick über die Ergebnisse der Arbeit	18
3.1 Vorbemerkungen	18
3.2 Synopsis	18
3.3 Eigenanteil an gemeinsamen Publikationen.....	25
4 Synthese von hierarchischen porösen SiCN-Materialien und auf ihnen basierende Pd-Katalysatoren für die Oxidation von Methan.....	27
4.1 Zusammenfassung	27
4.2 Einleitung	27
4.3 Ergebnisse und Diskussion	29
4.3.1 Synthese von mesoporösen SiCN-Materialien	29
4.3.2 Katalytische Oxidation von Methan	32
4.4 Schlussfolgerungen	35
4.5 Danksagung.....	35
4.6 Quellen.....	35
4.7 Experimenteller Teil und weiterführende Informationen	40
4.7.1 Synthese von mesoporösen SiCN-Materialien	40
4.7.2 Katalysatorgenerierung	40
4.7.3 Katalytische Studien	41

4.7.4	Charakterisierung	41
4.7.5	Quellen	43
5	Generierung eines hochaktiven Pd-Ce-Al-Oxidkatalysators für die Oxidation von Methan durch Imprägnierung von γ-Al₂O₃ mit einem bimetallicen Pd-Ce-Komplex	44
5.1	Zusammenfassung	44
5.2	Einleitung	45
5.3	Ergebnisse und Diskussion	47
5.4	Schlussfolgerungen	57
5.5	Danksagung.....	57
5.6	Quellen.....	58
5.7	Experimenteller Teil und weiterführende Informationen	59
5.7.1	Synthese von Salenkomplexen	59
5.7.2	Synthese von Pd _{1,0} /Ce-NP	60
5.7.3	Katalytische Studien	61
5.7.4	Charakterisierung	62
5.7.5	Quellen	73
6	Generierung eines NiO-CeO₂/Al₂O₃ Systems für die katalytische Oxidation von Methan durch Imprägnierung von γ-Al₂O₃ mit einem bimetallicen Ni-Ce-Komplex	74
6.1	Zusammenfassung	74
6.2	Einleitung	74
6.3	Ergebnisse und Diskussion	76
6.4	Schlussfolgerungen	80
6.5	Danksagung.....	81
6.6	Quellen.....	81
6.7	Experimenteller Teil und weiterführende Informationen	82
6.7.1	Synthese von Salenkomplexen	82
6.7.2	Katalytische Studien	83
6.7.3	Charakterisierung	85
6.7.4	Quellen	91
7	Liste eigener Publikationen.....	92
8	Danksagung	93
9	(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen.....	95

1 Zusammenfassung/Summary

1.1 Zusammenfassung

Methan, der Hauptbestandteil von Erdgas, ist ein Nebenprodukt einer Vielzahl technischer Prozesse. Die katalytische Methanoxidation ist eine Schlüsseltechnologie aufgrund des hohen Einflusses von Methan auf den anthropogenen Treibhauseffekt. Katalysatoren für die Verbrennung von Methan sollten hohen Temperaturen über lange Zeiträume unter Beibehaltung hoher Aktivitäten standhalten können. Die Katalysatoreigenschaften lassen sich durch Variation des Trägermaterials und der katalytisch aktiven Metallkomponente beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit wurden neue Katalysatoren für die vollständige Oxidation von Methan hergestellt. Die katalytisch aktive Metallkomponente sowie das Trägermaterial wurden dabei variiert. Ein Festbettreaktor mit angeschlossener Analytik zur Untersuchung der Methanoxidation wurde eingerichtet. Pd-haltige Katalysatoren mit einem auf Siliziumcarbonitrid (SiCN) basierendem neuartigen mesoporösen Trägermaterial wurden für katalytische Studien eingesetzt. Durch die Verwendung von heterobinuklearen Komplexen mit Liganden auf Basis kompartimentierter Schiff'scher Basen als Präkursor wurden hochaktive PdO-CeO₂/Al₂O₃ und NiO-CeO₂/Al₂O₃ Katalysatoren entwickelt, die im Vergleich zu bekannten Systemen eine deutlich höhere Aktivität zeigten.

Polymerabgeleitete SiCN-Keramiken sind vielseitige Materialien mit einer Vielzahl potentieller Anwendungen in Industrie und Technik. Ihre hohe Stabilität gegenüber thermomechanischen und chemischen Belastungen macht sie zu einem vielversprechenden Trägermaterial für die heterogene Katalyse. Es wurde eine einfache und effiziente Methode zur Darstellung von mesoporösen SiCN-haltigen Materialien durch Imprägnierung von Aktivkohle mit einem polymeren Silazanpräkursor entwickelt. Durch oxidative Entfernung des Templates entstanden SiCN-Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen von 200-470 m² g⁻¹ und einem hohen Mesoporenanteil von 70-99 % (Abbildung 1.1). Durch *incipient-wetness*-Imprägnierung mit Palladium wurden effiziente Katalysatoren für die vollständige Oxidation von Methan erhalten. Die katalytische Aktivität konnte dabei durch eine höhere Polysilazanbeladung gesteigert werden.

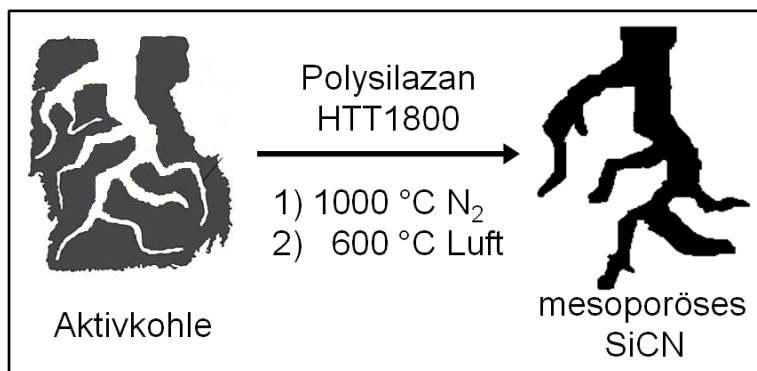


Abbildung 1.1: Synthese von mesoporösen SiCN-Materialien mit Aktivkohle als Templat durch Imprägnierung mit einem Polysilazanpräkursor, Pyrolyse bei 1000 °C und oxidative Entfernung des Templates.

Erkenntnisse aus dieser Arbeit wurden auf weitere Oxidationskatalysatorsysteme übertragen. So ist das Ce-Pd Strukturmotiv aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen CeO₂ und PdO von hohem Interesse für die heterogene Katalysatorforschung. Die Möglichkeit, die katalytische Aktivität von Pd/Al₂O₃ Systemen in der Methanoxidation durch Zusatz weiterer Metalle zu erhöhen, legt die Verwendung eines bimetalischen Pd-Ce-Komplexes als Präkursor nahe. Da bisher keine Anwendung für diese heterogenen Katalysatoren bekannt ist, wurden Komplexe auf Basis kompartmentierter Schiff'scher Basen (Salen-Typ-Komplexe) von Pd und Ce synthetisiert. Die Oxidationskatalysatoren wurden durch Imprägnierung von kommerziell erhältlichem γ -Al₂O₃ mit einer Acetonitrillösung eines bimetalischen Pd-Ce-Komplexes, anschließender Entfernung des Lösungsmittels und kontrollierter Zersetzung des Komplexes synthetisiert. Der Schlüssel zur Leistungsfähigkeit des Katalysators scheint die Bildung eines Ce-dotierten Al₂O₃ Trägers zu sein, der 5-6 nm große PdO Partikel stabilisiert (Abbildung 1.2, A). Die katalytische Aktivität des durch Imprägnierung mit dem bimetalischen Komplex erhaltenen Materials war anderen Präparationsmethoden, ausgehend von den monometallischen Komplexen, überlegen.

Das Synthesekonzept wurde weiterhin auf einen edelmetallfreien NiO-CeO₂/Al₂O₃ Katalysator übertragen. Durch Imprägnierung des γ -Al₂O₃-Trägermaterials mit einem bimetalischen Ni-Ce-Komplex und thermischer Zersetzung des Präkursors wurde ein auf Alumina geträgerter NiO-CeO₂ Mischkristall erhalten (Abbildung 1.2, B). Der Katalysator zeigte eine höhere Aktivität in der katalytischen Verbrennung von Methan im Vergleich zu ähnlichen Systemen aufgrund starker NiO-CeO₂-Wechselwirkungen.

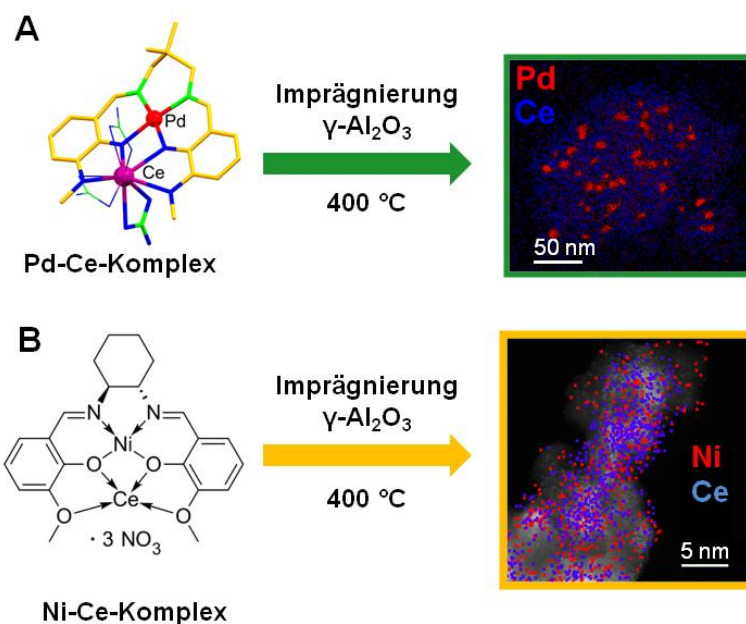


Abbildung 1.2: A) Anwendung eines bimetallichen Pd-Ce Schiff'sche Base Komplexes als Präkursor für einen $\text{PdO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator. Ein energiedispersives Röntgenspektroskopie (EDX)-Mapping zeigt PdO-Nanopartikel auf einem Ce-dotierten Al_2O_3 -Träger. B) Analoges Verfahren zur Herstellung eines $\text{NiO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysators. Das EDX-Mapping zeigt einen Mischkristall aus NiO-CeO_2 , der auf Al_2O_3 geträgert ist.

1.2 Summary

Methane, as the main component of natural gas, is a side product of numerous industrial processes. The catalytic oxidation of methane is a key technology due to the high impact of methane on the anthropogenic green house effect. Catalysts used for the combustion of methane need to withstand high temperatures over extended periods of time while retaining high activities. The catalyst properties can be influenced by varying the support and the catalytic active metal. In the present work new catalysts for the total oxidation of methane were prepared. Therefore, the catalytic active metal and the support material were varied. A fixed bed reactor with on-line analysis was established to investigate the oxidation of methane. Pd containing catalysts supported on a novel silicon carbon nitride (SiCN) based mesoporous support were used for catalytic studies. The application of heterobimetallic complexes with ligands based on compartmental Schiff bases as precursors led to highly active PdO-CeO₂/Al₂O₃ and NiO-CeO₂/Al₂O₃ catalysts. Compared to established systems the catalytic activity is significantly higher.

Polymer derived SiCN ceramics are versatile materials with broad potential applications in industry and technology. Their high stability towards thermomechanical and chemical stress makes them a promising support material in heterogeneous catalysis. A simple and effective method for the preparation of mesoporous SiCN containing supports was developed by impregnation of activated carbon with a polymeric silazane precursor. By oxidative removal of the template, SiCN materials with high specific surface areas from 200-470 m² g⁻¹ and mesopore contents between 70-99 % were obtained (Figure 1.1).

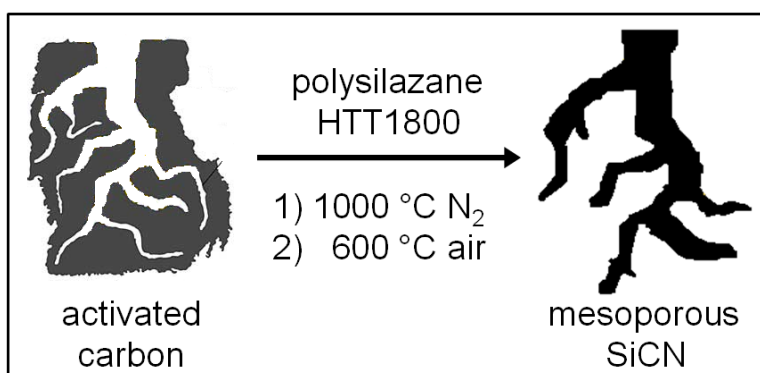


Figure 1.1: Synthesis of mesoporous SiCN materials with an activated carbon template through impregnation with a polysilazane precursor, pyrolysis at 1000 °C and oxidative removal of the template.

By incipient wetness impregnation with palladium efficient catalysts for the total oxidation of methane were obtained. The catalytic activity could be improved by increasing the polysilazane loading.

The experience gathered in this work was transferred towards further oxidation catalyst systems. The Ce-Pd motive is of high interest for heterogeneous catalysis research due to the strong interaction between CeO_2 and PdO . The possibility to increase the catalytic activity of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ systems for the catalytic oxidation of methane by adding other metals makes the application of bimetallic Pd-Ce-complexes as precursors seem feasible. Complexes based on compartmental Schiff bases (salene-type-complexes) were synthesized since no application in heterogeneous catalysis was reported previously. By impregnation of a commercially available $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with an acetonitrile solution of a bimetallic Pd-Ce-complex, evaporation of the solvent and thermal decomposition of the precursor catalysts for the oxidation of methane were obtained. The key to the catalyst performance seems to be the formation of a cerium doped Al_2O_3 support that stabilizes the PdO particles, 5-6 nm in size (Figure 1.2, A).

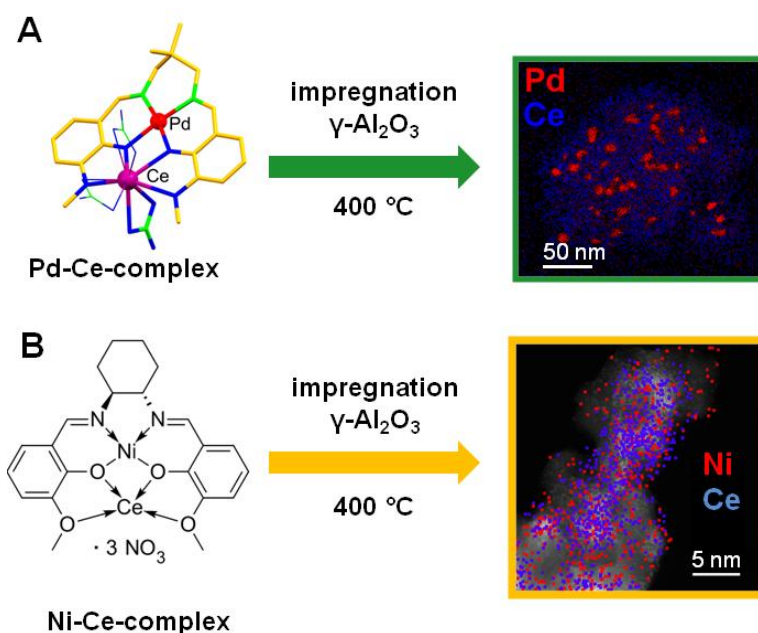


Figure 1.2: A) Application of a bimetallic Pd-Ce Schiff base complex as precursor for a $\text{PdO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Energydispersive X-ray spectroscopy (EDX) mapping shows PdO nanoparticles on a Ce doped Al_2O_3 support. B) Analog procedure for the preparation of a $\text{NiO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. The EDX mapping shows a solid solution of NiO-CeO_2 supported on Al_2O_3 .

The catalytic activity of the materials obtained by impregnation with the bimetallic complex was superior compared to other preparation methods using the monometallic complexes.

The synthesis concept was furthermore transferred towards a noble metal free NiO-CeO₂/Al₂O₃ catalyst. By impregnation of the γ -Al₂O₃ support with a bimetallic Ni-Ce-complex and thermal decomposition of the precursor, an alumina supported NiO-CeO₂ solid solution (Figure 1.2, B) with the highest activity in the catalytic methane combustion compared to similar systems was obtained. The high activity is the result of strong NiO-CeO₂-interactions.

2 Einleitung

2.1 Katalytische Oxidation von Methan

Erdgas ist nach Erdöl und Kohle der drittgrößte Energieträger mit einem Anteil am Primärenergieverbrauch (ohne Biomasse) von 24 % im Jahr 2011. Aufgrund der vergleichsweise hohen Reserven ist die Versorgung mit Erdgas über Jahrzehnte sichergestellt. Dadurch ist dieser Energieträger eine wichtige Übergangsressource bei der notwendig werdenden Abkehr vom Rohstoff Erdöl.^[1] Methan bildet mit 70-90 % den Hauptbestandteil des Erdgases. Über 90 % des geförderten Erdgases werden zur Energieerzeugung verbrannt. Die chemische Nutzung von Methan gewinnt auch zunehmend an Bedeutung aufgrund der steigenden Verfügbarkeit durch Extraktion aus Schiefergestein und der Biogasgewinnung.^[2]

Die bei der energetischen oder chemischen Nutzung entstehenden Abgase enthalten noch unverbrauchtes Methan. Aufgrund des 20 mal stärkeren Treibhauseffektes im Vergleich zu CO₂ ist die Reduktion der Methanemission eine bedeutende Technologie.^[3] Die homogene Oxidation von Methan zu CO₂ und Wasser erfolgt aufgrund seiner Reaktionsträgheit erst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C. In Gasturbinen zur Energieerzeugung werden Temperaturen bis zu 2000 °C erreicht. Durch den Einsatz von Katalysatoren kann die Effizienz der Methanverbrennung deutlich erhöht werden.^[4]

Der allgemeine temperaturabhängige Verlauf einer katalytischen Verbrennung ist in Abbildung 2.1 dargestellt. In Region A ist die Reaktion kinetisch kontrolliert. Mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit kommt es zum Zünden des Katalysators (B) durch einen erhöhten Hitzeaufbau. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur (C) wird die Reaktionsgeschwindigkeit vom Transport des Methans und Sauerstoffes zur Katalysatoroberfläche kontrolliert und steigt nicht weiter. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt erneut, wenn die homogene Verbrennung bei sehr hohen Temperaturen einsetzt (D). Im Allgemeinen bestehen Verbrennungskatalysatoren aus einem katalytisch aktiven Metall oder Metalloxid und einem Trägermaterial. Das Katalysatorverhalten in Region A wird vornehmlich von der katalytisch aktiven Komponente bestimmt, während die Massentransferlimitierungen der Regionen B und C durch die Struktur des Trägers bestimmt werden.^[5]

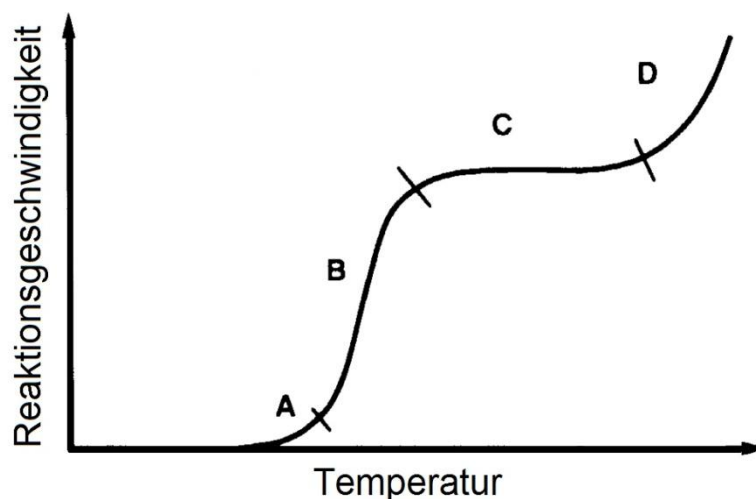


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur für einen typischen Verbrennungskatalysator.^[5]

2.2 Katalytisch aktive Komponenten

2.2.1 Palladium

Viele Untersuchungen über Verbrennungskatalysatoren befassen sich mit Edelmetallen. Dabei haben sich hauptsächlich Pd und Pt als weitgehend geeignet für die Verbrennung kurzkettiger Alkane erwiesen. Die Ursache dafür ist die Flüchtigkeit anderer Metalle bei hohen Temperaturen, die katalytische Aktivität von Pd und Pt und ihre stärkere Resistenz gegenüber Schwefelvergiftung.^[4]

Pd ist ein weitverbreiteter Methanoxidationskatalysator, die detaillierten Abläufe während der Katalyse sind noch nicht geklärt. In Abhängigkeit vom Trägermaterial und der Oberflächenmorphologie sind die aktiven Zentren entweder am metallischen Pd, an metallgetragerten Oberflächenoxiden oder an ausgedehnten Metalloxiden lokalisiert.^[6] Mikrokinetische Modelle enthalten eine große Menge von Teilreaktionen und eine Vielzahl von möglichen Reaktionspfaden, je nach Umgebungsbedingungen.^[7] Metallisches Pd oxidiert bei 300-400 °C zu PdO und bleibt in diesem Zustand bis 800 °C stabil. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Zersetzung zu metallischem Pd. Die Temperaturstabilität und der Grad der Oxidation sind abhängig vom Trägermaterial und der Partikelgröße des Pd.^[8] Gorte, Fornasiero und Mitarbeiter^[3] entwickelten ein Pd-CeO₂ Kern-Schale-System mit herausragender Aktivität in der katalytischen Methanoxidation mit einer thermischen Stabilität bis zu 850 °C. Durch das Aufbringen von CeO₂-Schalen mit Pd-Kern auf eine hydrophobe Aluminaoberfläche wurde das

Pd in einem hochaktiven Oxidationszustand stabilisiert.^[3] Auch die Kombination von Pd mit einem weiteren Metall wie Pt^[9], Rh^[10], Co^[11] oder Sn^[12] führte zu aktiven Katalysatorsystemen. Weitere geträgerte Pd Katalysatoren werden in Abschnitt 2.3.1 besprochen

2.2.2 Platin

PtO₂ ist wesentlich flüchtiger als PdO und zersetzt sich bereits bei 400 °C. Das führt dazu, dass unter oxidierenden Bedingungen während der Methanverbrennung hauptsächlich metallisches Pt vorliegt.^[8] Pt-Katalysatoren zeigen meist eine geringere Aktivität bei der Verbrennung von Methan, sind allerdings aktiver bei der Oxidation längerkettiger Alkane.^[4] Carlsson und Skoglundh^[13] beschichteten Monolithe aus Al₂O₃ und CeO₂ mit Pt und beobachteten eine wesentlich höhere Aktivität in der Methanoxidation für Pt/CeO₂. Die Katalysatoraktivität war stark vom Oxidationszustand des Pt abhängig und nahm bei hohen Temperaturen ab.^[13] Kaskel und Mitarbeiter^[14] synthetisierten einen CeO₂/Pt-SiC Nanoverbundwerkstoff für die Trockenreformierung von Methan. Dieser zeigte auch katalytische Aktivität bei der vollständigen Methanoxidation und eine Temperaturstabilität bis 925 °C.^[14a] Laut Ohtsuka^[15] erhöhte die Anwendung bimetallischer Ru-Pt/ZrO₂ und Rh-Pt/ZrO₂ Katalysatoren die Aktivität im Vergleich zum monometallischen Pt/ZrO₂ System.^[15] Ein von Nishina und Mitarbeitern^[16] vorgestelltes Pt-haltiges, mit Hydrosilanen beschichtetes Graphenoxid mit einer thermischen Stabilität bis zu 500 °C wurde für die katalytische Methanoxidation eingesetzt.^[16] Carlsson und Mitarbeiter^[17] beobachteten für ein Pt/Al₂O₃ System eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität unter Anwendung von nicht stationären Reaktionsbedingungen.^[17] Verfahren zur Herstellung von einatomigen Katalysatoren aus Pt/CeO₂ wurden 2016 von Myliveček, Matolín, Fabris und Mitarbeitern^[18] und Wang, Datye und Mitarbeitern^[19] publiziert. Diese Katalysatoren zeigten hohe Aktivitäten in der Oxidation von CO aufgrund der starken Bindung der Pt-Atome an das CeO₂-Substrat.^[19]

2.2.3 Metalloxide

Die Anwendung von unedlen Metalloxiden in der katalytischen Oxidation führt zu geringeren Kosten der Katalysatorherstellung und durch eine vorteilhafte Zusammensetzung zu einer höheren Temperaturstabilität.^[5] Hofer und Mitarbeiter^[20] imprägnierten α -Al₂O₃ mit verschiedenen Metallen und untersuchten ihre Aktivität bei der katalytischen Methanoxidation.^[20] Ihre Ergebnisse wurden in Abbildung 2.2 gegen die Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung aufgetragen. Diese ergibt sich aus der Bildungsenthalpie der jeweiligen

Metalloxide bezogen auf ein Sauerstoffatom.^[21] In einer Vielzahl von Untersuchungen wurde ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit katalytischer Oxidationen und der Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung gefunden.^[5] An der Auftragung in Abbildung 2.2 erkennt man, dass die Aktivität der Oxide der ersten Übergangsmetallreihe deutlich geringer ist als die von Pt und Pd. Die geringste Aktivität zeigen Alumina geträgertes NiO und Fe₂O₃. Cu, Co, Mn und Cr werden hauptsächlich für monometallische Oxidationskatalysatoren eingesetzt.^[4]

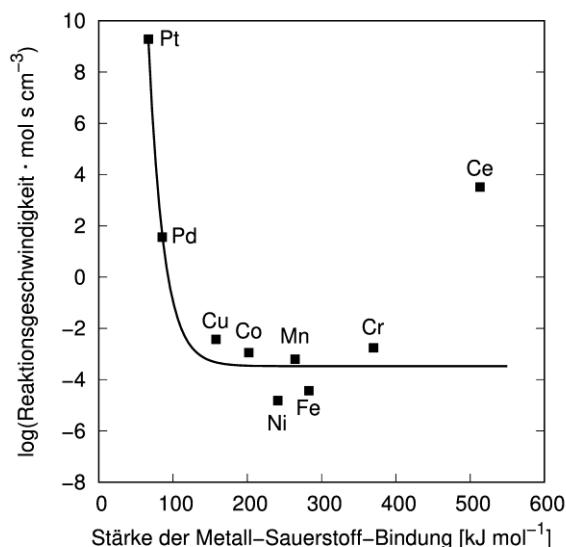


Abbildung 2.2: Auftragung der Aktivität von Alumina geträgerten Metalloxiden ausgewählter Elemente bei der Oxidation von Methan bei 450 °C in Abhängigkeit von der Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung. Die Reaktionsgeschwindigkeiten stammen von Hofer und Mitarbeitern^[20], die Bindungsstärken von Morooka und Ozaki.^[21]

Gao und Mitarbeiter^[22] setzten α -Fe₂O₃ Nanoröhren für die katalytische Verbrennung von Methan und CO ein. Ein Cu/ γ -Al₂O₃ System wurde von Guo und Mitarbeitern^[23] publiziert. Co₃O₄ wurde ungeträgert^[24], auf CeO₂^[24] oder Al₂O₃^[25] für die Methanoxidation verwendet. Auf Cr₂O₃ und MnO₂ basierende Katalysatoren wurden als monometallisches Oxid oder als Komponente von Mischoxiden eingesetzt.^[5] Die Gruppe um Wang^[26] verwendete NiO-Nanoplättchen für die vollständige Oxidation von Methan. Giorgio und Mitarbeiter^[27] publizierten ein NiO/CeO₂ System, das eine höhere Aktivität im Vergleich zum analogen NiO/ZrO₂ aufgrund der Sauerstoffspeicherkapazität des Cerias aufwies. Neben geträgerten Metalloxiden existieren eine Vielzahl von Mischmetalloxiden, Perowskiten und dotierten Metalloxiden, die eine Aktivität in der Methanoxidation zeigen.^[4]

2.3 Katalysatorträgermaterialien

2.3.1 Oxidische Trägermaterialien

Das Trägermaterial des verwendeten Katalysators hat einen großen Einfluss auf dessen katalytische Aktivität (siehe Abschnitt 2.1). Aufgrund der Vielfalt aktiver Katalysator-komponenten soll der Einfluss des Trägermaterials exemplarisch am Beispiel von Pd dargestellt werden.

Al_2O_3 geträgertes PdO zersetzt sich bei etwa 800 °C zu Pd. Eine ähnliche Stabilität wurde für Ta_2O_3 und TiO_2 beobachtet.^[28] Forzatti, Busca und Mitarbeiter^[29] konditionierten ein Pd/ Al_2O_3 System unter Methanüberschuss, um eine Reduktion des PdO zu erreichen. Das führte zu einer permanenten Aktivitätssteigerung durch eine Erhöhung der Anzahl reduzierbarer PdO-Zentren.^[29] Yao und Mitarbeiter^[30] stellten Pd/ TiO_2 Nanopartikel durch Flammenpyrolyse her. Die katalytische Aktivität der so hergestellten Partikel überstieg die von konventionell imprägniertem TiO_2 aufgrund einer Schwächung der Pd-O-Bindung an der Nanopartikeloberfläche.^[30] Auf SiO_2 beobachteten Gholami und Smith^[31] eine Deaktivierung des Katalysators durch Altern unter hydrothermalen Bedingungen aufgrund der Bildung von amorphen Silikaschichten über den PdO Partikeln.

Bei der Verwendung von ZrO_2 oder CeO_2 als Trägermaterial sinkt die Zersetzungstemperatur des aufgetragenen PdO.^[28] Die Aktivität von Pd/ ZrO_2 ist vergleichbar oder höher als die von Pd/ Al_2O_3 . Weiterhin zeigt Pd/ ZrO_2 eine höhere Langzeitstabilität.^[8] Murray, Farnasiero, Gorte und Mitarbeiter^[32] entwickelten einen Pd- ZrO_2 Kern-Schale-Katalysator, in dem das ZrO_2 reduzierbar ist und somit Sauerstoff an die katalytisch aktive Pd-PdO-Phase liefern kann. Eine Ursache für die Aktivität ist die starke ZrO_2 -Pd-Wechselwirkung.^[32] Durch Aufbringen einer 1 nm ZrO_2 -Schicht auf aluminiumoxidgeträgerte PdO-Nanopartikel konnten Graham, Pan, Gorte und Mitarbeiter^[33] die Temperaturstabilität und Aktivität bei der katalytischen Methanoxidation erhöhen.

Das Pd/ CeO_2 System zeigt eine besonders hohe Aktivität, wie bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben.^[3] Aufgrund der möglichen Reduktion und Oxidation des $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ Redoxpaares sind Pd/ CeO_2 Systeme aktive Oxidationskatalysatoren. Weiterhin kann Pd auf Ceria in einem hochdispergierten Zustand stabilisiert werden.^[34] Mischkristalle mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_{2-x}$ zeigten bei der katalytischen Methanoxidation eine deutlich höhere Aktivität als das analoge Pd/ Al_2O_3 System.^[35] Trovarelli und Mitarbeiter^[34] stellten eine geordnete Pd-O-Ce-

Überstruktur her und konnten die erhöhte katalytische Aktivität auf den Einbau von Pd^{2+} in das CeO_2 -Gitter zurückführen. Libuda, Skoglundh, Carlsson und Mitarbeiter^[36] führten die Methanoxidation mit $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ und Pd/CeO_2 durch. Sie beobachteten eine Steigerung der katalytischen Aktivität durch Verwendung des Mischoxides und komplexe Oxidations- und Reduktionsprozesse unter nicht stationären Reaktionsbedingungen.^[36] Stach, Gorte, Farnasiero, Murray und Mitarbeiter^[37] stellten starke Wechselwirkungen zwischen Pd, Pt oder Ni und CeO_2 fest. Für alle Metalle wurde eine Abhängigkeit der Aktivität von der Metallpartikelgröße beobachtet.^[37]

Ähnliche Einflüsse auf die katalytische Aktivität konnten von Eguchi und Mitarbeitern^[38] für Pd/SnO_2 beobachtet werden. Sie zeigten weiterhin, dass die Deaktivierung unter Wasserdampf durch die Verwendung von SnO_2 als Träger im Vergleich zu Al_2O_3 deutlich verlangsamt wird.^[39] Direkte Pd-Sn-Wechselwirkungen konnten allerdings nicht nachgewiesen werden.^[8]

Eine weitere Möglichkeit zur Veränderung der katalytischen Eigenschaften ist die Modifizierung von konventionellen Trägermaterialien mit einem weiteren Metalloxid neben PdO. Takita und Mitarbeiter^[40] stellten binäre $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren unter Zusatz eines weiteren Metallpräkursors bei der Imprägnierung her. Die katalytische Aktivität der Systeme ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Zugabe eines Additives führte zur Steigerung der Aktivität. Den ausgeprägtesten Effekt zeigte Ni. Später wurde berichtet, dass die Anwesenheit von NiO die Dispersion von Pd erhöht und die Zersetzungstemperatur von PdO steigert.^[41]

Tabelle 2.1: Katalytische Aktivität für verschiedene $\text{Pd-M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren. T_{50} gibt die Temperatur an, bei der 50 % Methan umgesetzt wurden. Pd-M-Verhältnis 9:1 (mol/mol). Die Daten wurden von Takita und Mitarbeitern^[40] übernommen.

Zusammensetzung	Pd-NiO	Pd-Ag ₂ O	Pd-RhO	Pd-PtO	Pd-SnO ₂	Pd-CeO ₂
T_{50} [°C]	380	410	415	425	430	430

Zusammensetzung	Pd-CoO	Pd-Cr ₂ O ₃	Pd-Mn ₃ O ₄	Pd-Fe ₂ O ₃	Pd-CuO	Pd
T_{50} [°C]	435	445	450	460	465	533

2.3.2 Nichttoxische Trägermaterialien

Polymerabgeleitete Keramiken sind Vertreter einer Materialklasse mit herausragender thermischer Stabilität. Aufgrund ihrer zusätzlichen Resistenz gegenüber mechanischer und chemischer Belastung sind sie geeignete Materialien für Oberflächenbeschichtungen, Sensoren und Fasern.^[42] Durch die Anwendung präkeramischer Polymerpräkursoren können unter anderem Siliziumcarbide (SiC), Siliziumnitride (Si₃N₄), Siliziumcarbonitride (SiCN) und Bornitride (BN) synthetisiert werden. Von großem Interesse ist die Erzeugung von mesoporösen nichttoxischen Materialien mit Porengrößen zwischen 2-50 nm.^[43]

Die Gruppe um Lin^[44] setzte Pt/BN für die Oxidation von Methanol ein. Dabei wurde die Aktivität eines kommerziellen PtPd/CeO₂/Al₂O₃ Katalysators weit übertroffen.^[44] Für die katalytische Methanoxidation setzten Postole *et al.*^[45] Pd/BN ein, welches eine Temperaturstabilität bis 700 °C aufwies. Pd/Si₃N₄ wurde von Bertolini und Mitarbeitern^[46] eingesetzt. Sie beobachteten eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit steigendem Anteil an α -Si₃N₄ im Trägermaterial. Dies wurde auf elektronische Einflüsse auf die metallische Pd-Phase zurückgeführt.^[46] Wiesner und Mitarbeiter^[47] synthetisierten eine über mehrere Längenskalen strukturiert, Pt haltige SiCN-Keramik, die für die Methanoxidation eingesetzt wurde. Poröses SiC wurde von der Gruppe um Kaskel^[14] als Trägermaterial für die katalytische Oxidation von Methan an Pt/CeO₂ verwendet.

Eine Reihe von vielversprechenden nichttoxischen Trägermaterialien für katalytische Oxidationsreaktionen ist bekannt. Die Entwicklung neuer Synthesemethoden für keramische Trägermaterialien ist somit von hohem Interesse. Am Beispiel von SiCN sollen Methoden zur Herstellung poröser Keramiken aufgezeigt werden. Poröse, polymerabgeleitete SiCN-Materialien können durch blockcopolymer- oder templatbasierte Synthesen erhalten werden.^[43] In einer auf Blockcopolymeren basierenden Synthese wurden von der Gruppe um Wiesner^[48] durch Anwendung von Poly(isopren-block-dimethylamino-ethylmethacrylat) SiCN-Keramiken hergestellt. Kim und Mitarbeiter^[49] nutzten Poly(vinyl)silazan-block-polystyrol als selbstanordnendes polymeres Templat. Ultradünne SiCN-Fasern und eine lamellare Morphologie durch Selbstanordnung von organisch-anorganischen Blockcopolymeren mit preiswertem Polyethylen als Porenbildner wurden von Kempe und Mitarbeitern^[50] dargestellt. Das dort entwickelte Prinzip wurde erweitert, um Ni@SiCN Katalysatoren mit einer

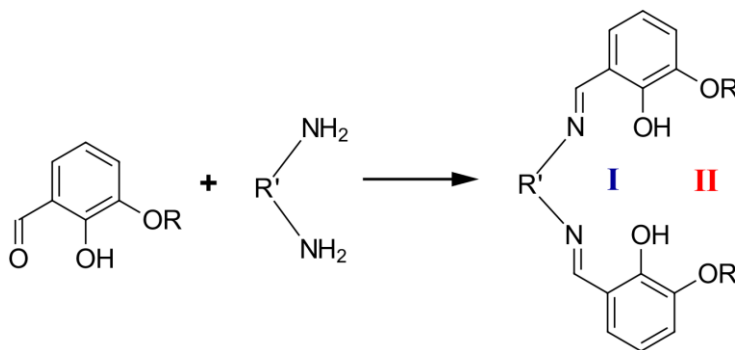
maßgeschneiderten Porosität zu erhalten.^[51] Weiterhin wurden mesoporöses Pt@SiCN^[52] und Rh@SiCN^[53] nach dieser Methode hergestellt.

Die auf Polyethylen basierende Templatsynthese von porösen SiCN-Keramiken durch Infiltration poröser polymerer Template wurde von Jones und Lodge^[54] vorgestellt. Die selbstopfernde Weichtemplatsynthese von mesoporösen SiCN durch Polystyrol- (PS) Kugeln wurde von Kim und Kennis^[55] etabliert. Die Gruppe um Kempe^[56] synthetisierte mesoporöses SiCN aus wohldefinierten PS-Silazan-Nanoverbundwerkstoffen.

2.4 Heterobinukleare Komplexe

Heterobinukleare Komplexe, die ein frühes (Gruppe 3 und 4) und ein spätes (Gruppe 8-11) Übergangsmetall enthalten, können interessante Eigenschaften aufweisen. Sie unterscheiden sich von denen ihren binuklearen Analoga des gleichen Metalles oder ähnlicher Metalle. In der homogenen Katalyse besteht die Möglichkeit einer kooperativen Aktivierung kleiner Moleküle an beiden Metallzentren. In der heterogenen Katalyse führen Wechselwirkungen zwischen frühen Übergangsmetalloxiden und elektronenreichen späten Übergangsmetallen zu erhöhten katalytischen Aktivitäten.^[57] Insbesondere die Bindung eines Metalles der Seltenen Erden (SE) und eines Übergangsmetall (M) ist von großem Interesse aufgrund möglicher Anwendungen für Hochleistungsmagneten, Wasserstoffspeichermaterialien und Batterien.^[58]

Liganden auf Basis kompartmentierter Schiff'scher Basen sind in der Lage mehrere Metallionen zu komplexieren.^[59] Ein Syntheseweg für einen Liganden mit zwei Koordinationssphären ist in Schema 2.1 dargestellt.



Schema 2.1: Synthese eines kompartmentierten Schiff'sche Base Liganden mit zwei Koordinationszentren I und II.^[59]

Aus dieser Verbindungsklasse gehen zahlreiche heterobinukleare SE-M-Komplexe hervor. Dabei ist M meist in der inneren N_2O_2 Koordinationssphäre (I) und SE in der äußeren O_2O_2 Koordinationssphäre (II) lokalisiert. Der Fokus der Forschung lag dabei auf den optischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen.^[60] Shao-Horn und Mitarbeiter^[61] verwendeten SE-M-Komplexe dieses Typs (SE = Ce, M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) für die Synthese von Nanoverbundwerkstoffen bestehend aus Metallnanopartikeln und Ceria. Sie erhielten $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-x}$ mit einer hohen Aktivität in der katalytischen Oxidation von CO im Vergleich zu unsubstituiertem CeO_2 .^[61] Weitere Beispiele für die Anwendung von SE-M-Komplexen in der heterogenen Katalyse sind nicht bekannt.

2.5 Quellen

- [1] *Energiestudie 2012 - Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen*, Deutsche Rohstoffagentur, **2012**.
- [2] R. Horn, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 23-39.
- [3] M. Cargnello, J. J. Delgado Jaen, J. C. Hernandez Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. J. Calvino Gamez, R. J. Gorte, P. Fornasiero, *Science* **2012**, *337*, 713-717.
- [4] T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *234*, 1-23.
- [5] M. F. M. Zwinkels, S. G. Järås, P. G. Menon, T. A. Griffin, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, *35*, 319-358.
- [6] J. Nilsson, P.-A. Carlsson, S. Fouladvand, N. M. Martin, J. Gustafson, M. A. Newton, E. Lundgren, H. Grönbeck, M. Skoglundh, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2481-2489.
- [7] M. Van den Bossche, H. Gronbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12035-12044.
- [8] T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *39*, 1-37.
- [9] a) G. Corro, C. Cano, J. L. G. Fierro, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2010**, *315*, 35-42; b) H. Ohtsuka, *Catal. Lett.* **2010**, *141*, 413-419; c) M. Rotko, A. Machocki, G. Słowik, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *160-161*, 298-306.
- [10] D. Bounechada, G. Groppi, P. Forzatti, K. Kallinen, T. Kinnunen, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 372-377.
- [11] a) A. Satsuma, T. Tojo, K. Okuda, Y. Yamamoto, S. Arai, J. Oyama, *Catal. Today* **2015**, *242*, 308-314; b) J. Li, J. Zhang, Z. Lei, B. Chen, *Energy Fuels* **2012**, *26*, 443-450; c) S. Xie, Y. Liu, J. Deng, X. Zhao, J. Yang, K. Zhang, Z. Han, H. Dai, *J. Catal.* **2016**, *342*, 17-26.
- [12] J. J. Lovón-Quintana, J. B. O. Santos, A. S. P. Lovón, N. La-Salvia, G. P. Valença, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *411*, 117-127.
- [13] P.-A. Carlsson, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *101*, 669-675.
- [14] a) R. Frind, L. Borchardt, E. Kockrick, L. Mammitzsch, U. Petasch, M. Herrmann, S. Kaskel, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 139-146; b) E. Kockrick, R. Frind, M. Rose, U. Petasch, W. Böhlmann, D. Geiger, M. Herrmann, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1543-1553.
- [15] H. Ohtsuka, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 1043-1050.

-
- [16] A. Saito, H. Tsuji, I. Shimoyama, K.-i. Shimizu, N. Yuta *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5883-5886.
- [17] S. Fouladvand, M. Skoglundh, P.-A. Carlsson, *Chem. Eng. J.* **2016**, 292, 321-325.
- [18] F. Dvorak, M. Farnesi Camellone, A. Tovt, N. D. Tran, F. R. Negreiros, M. Vorokhta, T. Skala, I. Matolinova, J. Myslivecek, V. Matolin, S. Fabris, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10801.
- [19] J. Jones, H. Xiong, A. T. DeLaRiva, E. J. Peterson, H. Pham, S. R. Challa, G. Qi, S. Oh, M. H. Wiebenga, X. I. Pereira Hernández, Y. Wang, A. K. Datye, *Science* **2016**, 353, 150-154.
- [20] R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenan, L. J. E. Hofer, *Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53, 809-812.
- [21] Y. Morooka, A. Ozaki, *J. Catal.* **1966**, 5, 116-124.
- [22] Q.-X. Gao, X.-F. Wang, J.-L. Di, X.-C. Wu, Y.-R. Tao, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 574-577.
- [23] H. Geng, Z. Yang, J. Ran, L. Zhang, Y. Yan, M. Guo, *RSC Adv.* **2015**, 5, 18915-18921.
- [24] S. M. Vickers, R. Gholami, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 11460-11466.
- [25] U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 323, 226-233.
- [26] F. Yu, X. Xu, H. Peng, H. Yu, Y. Dai, W. Liu, J. Ying, Q. Sun, X. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 507, 109-118.
- [27] M. M. Pakulska, C. M. Grgicak, J. B. Giorgi, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 332, 124-129.
- [28] R. J. Farruto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, E. M. Waterman, *Appl. Catal. B: Environ.* **1995**, 6, 263-270.
- [29] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, E. Finocchio, G. Busca, *J. Catal.* **2010**, 275, 218-227.
- [30] F. Niu, S. Li, Y. Zong, Q. Yao, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 19165-19171.
- [31] R. Gholami, K. J. Smith, *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, 168-169, 156-163.
- [32] C. Chen, Y.-H. Yeh, M. Cargnello, C. B. Murray, P. Fornasiero, R. J. Gorte, *ACS Catal.* **2014**, 4, 3902-3909.
- [33] T. M. Onn, S. Zhang, L. Arroyo-Ramirez, Y.-C. Chung, G. W. Graham, X. Pan, R. J. Gorte, *ACS Catal.* **2015**, 5, 5696-5701.
- [34] S. Colussi, A. Gayen, M. Farnesi Camellone, M. Boaro, J. Llorca, S. Fabris, A. Trovarelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8481-8484.
- [35] P. Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, M. S. Hegde, *J. Catal.* **2000**, 196, 293-301.
- [36] S. Fouladvand, S. Schernich, J. Libuda, H. Grönbeck, T. Pingel, E. Olsson, M. Skoglundh, P.-A. Carlsson, *Top. Catal.* **2013**, 56, 410-415.
- [37] M. Cargnello, V. V. T. Doan-Nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, E. A. Stach, R. J. Gorte, P. Fornasiero, C. B. Murray, *Science* **2013**, 341, 771-773.
- [38] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 481-482.
- [39] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa, K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, 200, 211-217.
- [40] T. Ishihara, H. Shigematsu, Y. Abe, Y. Takita, *Chem. Lett.* **1993**, 22, 407-410.
- [41] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today* **1999**, 47, 95-101.
- [42] P. Colombo, R. Riedel, G. D. Soraru, H.-J. Kleebe (eds.), *Polymer derived Ceramics - From Nano-Structure to Applications*, 1st ed., DEStech Publications, Pennsylvania, **2010**.
- [43] Y. Shi, Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3854-3878.

-
- [44] J. C. S. Wu, Y.-C. Fan, C.-A. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3225-3229.
- [45] G. Postole, B. Bonnetot, A. Gervasini, C. Guimon, A. Auroux, N. I. Ionescu, M. Caldararu, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *316*, 250-258.
- [46] I. Kurzina, F. Cadetesantosaires, G. Bergeret, J. Bertolini, *Chem. Eng. J.* **2005**, *107*, 45-53.
- [47] M. Kamperman, A. Burns, R. Weissgraeber, N. v. Vegten, S. C. Warren, S. M. Gruner, A. Baiker, U. Wiesner, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2756-2762.
- [48] M. Kamperman, C. B. W. Garcia, P. Du, H. Ow, U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14708-14709.
- [49] Q. D. Nghiem, D. J. Kim, D. P. Kim, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2351-2354.
- [50] S. K. Pillai, W. P. Kretschmer, C. Denner, G. Motz, M. Hund, A. Fery, M. Trebbin, S. Förster, R. Kempe, *Small* **2012**, 984-989.
- [51] M. Zaheer, J. Hermannsdörfer, W. P. Kretschmer, G. Motz, R. Kempe, *ChemCatChem* **2014**, *14*, 91-95.
- [52] S. M. Sachau, M. Zaheer, A. Lale, M. Friedrich, C. E. Denner, U. B. Demirci, S. Bernard, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15508-15512.
- [53] S. Fehn, M. Zaheer, C. E. Denner, M. Friedrich, R. Kempe, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9252-9256.
- [54] B. H. Jones, T. P. Lodge, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1676-1677.
- [55] I.-K. Sung, Christian, M. Mitchell, D.-P. Kim, P. J. A. Kenis, *Adv. Func. Mater.* **2005**, *15*, 1336-1342.
- [56] J.-K. Ewert, C. Denner, M. Friedrich, G. Motz, R. Kempe, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 425-435.
- [57] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41-107.
- [58] M. V. Butovskii, C. Döring, V. Bezugly, F. R. Wagner, Y. Grin, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 741-744.
- [59] P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1871-1995.
- [60] P. A. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 953-1114.
- [61] J. S. Elias, M. Risch, L. Giordano, A. N. Mansour, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17193-17200.

3 Überblick über die Ergebnisse der Arbeit

3.1 Vorbemerkungen

Diese Arbeit enthält drei Publikationen, die in den Kapiteln 4-6 vorgestellt werden. Ein Manuskript wurde publiziert, eines bei einer wissenschaftlichen Zeitschrift eingereicht und ein weiteres ist bereit zur Einreichung.

3.2 Synopsis

Ein Teil der Kempe-Gruppe beschäftigt sich seit mehreren Jahren mit der Synthese von Nanoverbundwerkstoffen aus Übergangsmetallnanopartikeln und polymerabgeleiteten Keramiken. Heterogene Katalysatoren für Flüssigphasenoxidationen, Hydrierungen und nachhaltige Synthesen wurden veröffentlicht. Diese Metall@SiCN oder Metall@SiC Katalysatoren wurden durch Modifikation des präkeramischen Polymers mit metallhaltigen Koordinationsverbindungen hergestellt. Durch Pyrolyse bei 1000-1100 °C entstehen stabile Materialien, die allerdings eine geringe Oberfläche besitzen. Aufgrund ihrer Stabilität gegenüber hohen Temperaturen und chemischen Veränderungen sind keramische Werkstoffe interessante Trägermaterialien für die heterogene Gasphasenkatalyse. Eine besonders anspruchsvolle Anwendung ist die katalytische Oxidation von Methan bei Temperaturen bis zu 600 °C. Es war zunächst das Ziel, eine Versuchsanlage für katalytische Oxidationsreaktionen zu etablieren. Der dabei entstandene Reaktor ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Durch den Einsatz von Luft, Stickstoff und Methan konnten verschiedene Gaskonzentrationen bei der Oxidation realisiert werden. Die zusätzliche Möglichkeit der Wasserstoffbehandlung erlaubte es, Katalysatoren direkt vor Einsatz im Festbettreaktor zu kalzinieren, pyrolysieren und reduzieren. Die zentrale Steuerung über einen PC sorgte für einen weitgehend automatisierten Ablauf der katalytischen Studien. Um die katalytische Aktivität der vor dieser Arbeit entstandenen Metall@SiCN Systeme zu untersuchen, wurde ein Screening durchgeführt (Abbildung 3.2). Pt- und Pd-Systeme zeigten die höchste Aktivität. Die ungewöhnliche Reaktionsträgheit der Cu@SiCN und Ag@SiCN Systeme deutete darauf hin, dass die bisher angewandte Methode zur Einbringung der Metalle in die Keramik zu wenigen oxidationsaktiven Metalloxidzentren an der

Katalysatoroberfläche führt. Aus diesem Grund wurde dazu übergegangen, zuvor erzeugte keramische Materialien mit Metallpräkursoren zu imprägnieren.

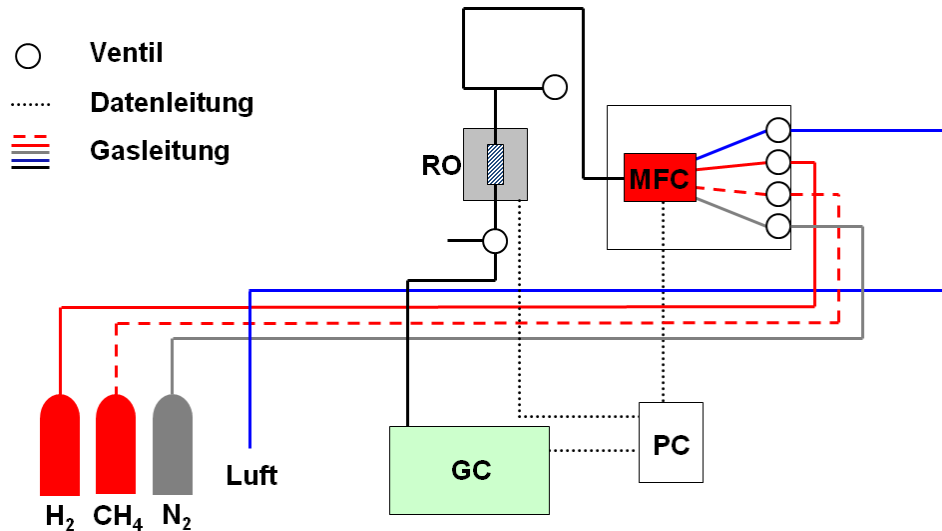


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Methanoxidationsreaktors. Über einen Massenflussregler (MFC) werden Gasmischungen in den Festbettreaktor geleitet. Dieser befindet sich in der Mitte eines Rohrofens (RO). Die Steuerung der Ofentemperatur erfolgt mittels PC. Ein angeschlossener Gaschromatograph (GC) analysiert die Reaktionsprodukte.

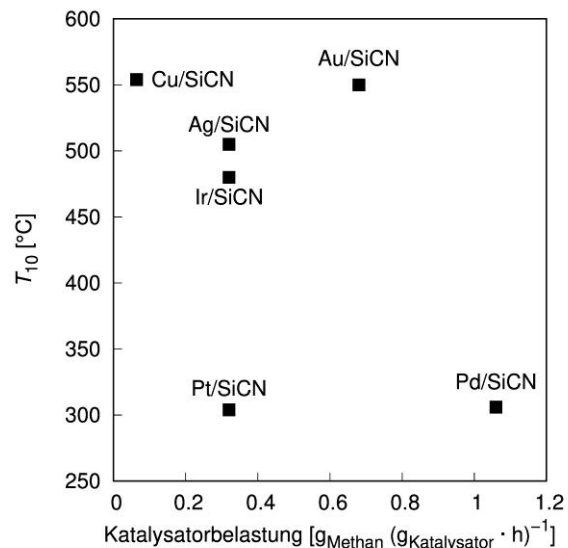


Abbildung 3.2: Screening von SiCN-basierten Katalysatoren. T₁₀ gibt die Temperatur an bei der 10 % Umsatz erreicht wurden.

Die Generierung von keramischen Materialien mit Mesoporen ist von großem Interesse. In der Kempe-Gruppe entwickelte Methoden zur Weichtemplatsynthese mit Blockcopolymeren haben sich unter der gleichzeitigen Einbringung von Übergangsmetallen als gute Möglichkeit zur Erzeugung von Porosität herausgestellt. Die Synthese von metallfreien porösen Keramiken erwies sich als schwierig. Die Harttemplatsynthese auf Basis von wohldefinierten PS-Silazan-Nanoverbundwerkstoffen führte auch ohne den Einsatz von Metallen zu hochporösen Materialien. Aufgrund der anspruchsvollen Maßstabsübertragung der Synthesemethode zu hohen Keramikmengen wurde eine alternative Harttemplatsynthese entwickelt. Aktivkohlen bilden eine Materialklasse mit einer großen Strukturvielfalt und hohen spezifischen Oberflächen bis $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Wegen der günstigen Herstellungskosten und hohen Verfügbarkeit wurde Aktivkohle als Templat für die Herstellung von mesoporösen SiCN-Materialien ausgewählt. Die Syntheseroute ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Nach Entfernung der Oberflächenfunktionalitäten der Aktivkohle bei 1000°C unter Stickstoff erfolgte die Imprägnierung der Template mit dem kommerziell erhältlichen Polysilazan HTT1800.

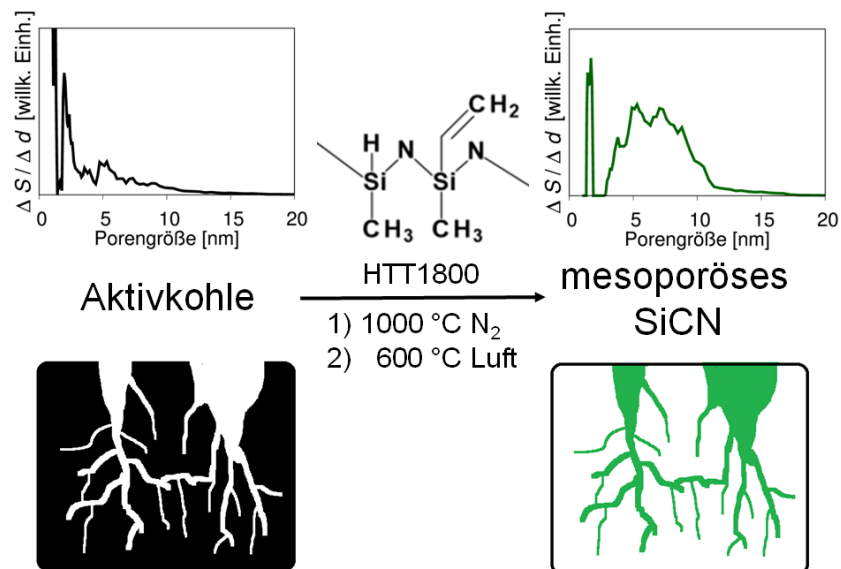


Abbildung 3.3: Synthese von mesoporösen SiCN-Materialien ausgehend von Aktivkohletemplat. Die berechneten Porengrößenverteilungen des Templates (links) und des erhaltenen SiCN (rechts) sind dargestellt.

Nach thermischer Quervernetzung bei 120 °C über Nacht wurde bei 1000 °C unter Stickstoff eine SiCN-Keramik auf dem Templat erzeugt. Die Aktivkohle wurde anschließend bei 600 °C unter Luft verbrannt. Aus dem vorwiegend mikroporösen Aktivkohletemplat sind mesoporöse SiCN-Materialien mit spezifischen Oberflächen bis zu $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ entstanden. Die Porengrößenverteilung und Gesamtoberfläche konnte durch Variation der Polysilazanbeladung und Wahl des Aktivkohletemplates beeinflusst werden.

Die durch diese Methode gewonnen Materialien wurden als Träger für Pd basierte Methanoxidationskatalysatoren verwendet. Durch *incipient-wetness*-Imprägnierung mit wässriger Palladium(II)nitrat-Lösung und anschließender Zersetzung des Metallsalzes entstanden Pd-Katalysatoren für die Oxidation von Methan. Die katalytische Aktivität war höher für Materialien ausgehend von Kohlen, die mit mehr Polysilazan beladen wurden. Auf der Trägeroberfläche bildeten sich PdO-Nanopartikel mit einer Größe um 10 nm.

Im Verlauf der Arbeit zeichnete sich ab, dass durch die Strukturierung der SiCN-Materialien ihre thermische Stabilität unter oxidierenden Bedingungen stark abnimmt. Das führte zu einer teilweisen Oxidation des hochoberflächigen Trägermaterials. Die Anwendung keramischer Katalysatorträger ist allerdings gerade aufgrund des geringen Sauerstoffgehaltes im Träger von Interesse. Die in dieser Arbeit erhaltenen Erfahrungen wurden daher auf ein anderes Oxidationskatalysatorsystem übertragen.

Arbeiten der Kempe-Gruppe beschäftigten sich auch mit der Metall-Metall-Bindung heterobinuklearer Komplexe mit SE-M-Bindungen. Das Ce-Pd-Strukturmotiv ist aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen CeO_2 und PdO, die für Oxidationskatalysatoren beobachtet wurden, von hohem Interesse für die heterogene Katalysatorforschung. Die Möglichkeit die katalytische Aktivität von Pd/ Al_2O_3 Systemen in der Methanoxidation durch Zusatz weiterer Metalle zu erhöhen, legt die Verwendung eines bimetallischen Pd-Ce-Komplexes als Präkursor nahe. Da bisher keine Anwendung für solche heterogenen Katalysatoren bekannt ist, wurden Komplexe auf Basis kompartmentierter Schiff'scher Basen (Salen-Typ-Komplexe) von Pd und Ce synthetisiert. Durch Variation der Ligandenstruktur konnte die Löslichkeit und die Kristallinität so eingestellt werden, dass ein moderat löslicher Komplex mit hoher Neigung zur Kristallbildung erhalten wurden. Die Struktur ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

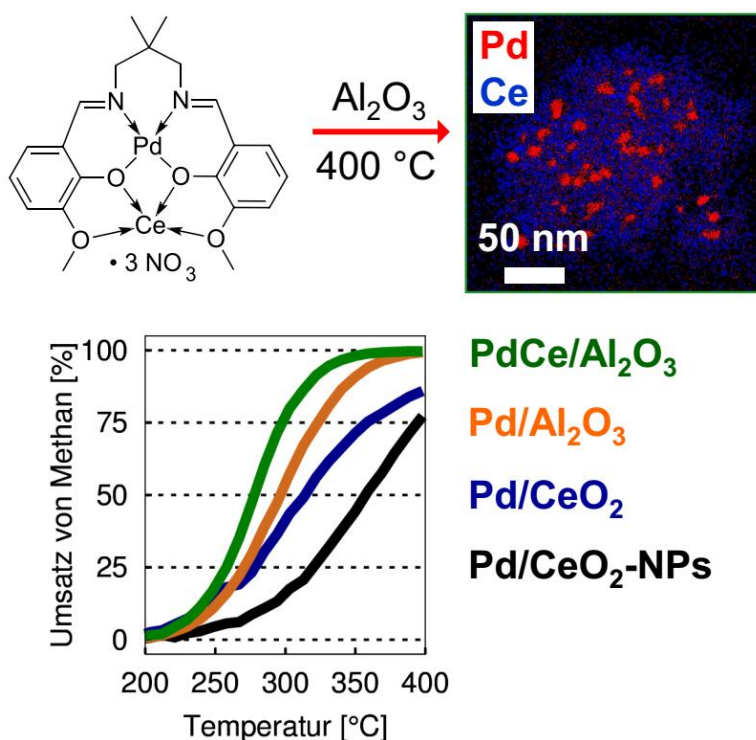


Abbildung 3.4: Synthese eines hochaktiven $\text{PdO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysators mit einem bimetallic Pd-Ce-Komplex. Oben: Komplexstruktur und energiedispersives Röntgenspektroskopie (EDX)-Mapping des entstandenen Katalysators. Unten: Katalytische Aktivität bei der Methanoxidation im Vergleich zu monometallischen Systemen (NPs: Nanopartikel).

Als Trägermaterial wurde ein kommerziell erhältliches, mesoporöses $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet. Die Wahl der Imprägniermethode hatte einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Durch Nassimprägnierung in Acetonitril und anschließende Filtration wurde selektiv mehr Ce als Pd vom Trägermaterial aufgenommen. Eine Bindung des Komplexes erfolgte nicht. Wurde hingegen das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur entfernt, entstanden relativ große PdO-Nanopartikel auf dem Träger. Durch Entfernung des Lösungsmittels aus einer konzentrierten Lösung des Komplexes bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden, nach anschließender Trocknung und thermischer Zersetzung des Präkursors, hochaktive Oxidationskatalysatoren erhalten. Der Schlüssel zur Aktivität der Katalysatoren scheint die Bildung eines Ce-dotierten Al_2O_3 -Trägers zu sein, der 5-6 nm große PdO-Partikel stabilisiert. Dies konnte durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen werden. Ein EDX-Mapping einer Katalysatorprobe ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Durch Variation der Komplexbeladung konnte die Aktivität gesteigert werden. Bei

einer Pd-Beladung von 2,3 Gew.-% und einer Ce-Beladung von 3,3 Gew.-% konnte vollständiger Methanumsatz bei einer Temperatur von 350 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 13900 h⁻¹ erreicht werden. Im Vergleich zu Pd/Al₂O₃ und Pd/CeO₂ wurde die katalytische Aktivität deutlich gesteigert. Ein Syntheseweg ausgehend von Salen-Typ-Komplexen zur Erzeugung von Ceria, welches mit Pd-Nanopartikeln dotiert ist, führte auch zu einem Katalysator mit deutlich geringerer Aktivität (Abbildung 3.4). Die simultane Inkorporation von Pd und Ce in das Trägermaterial ergab eine deutliche Aktivitätssteigerung. Die hier entwickelte Syntheseprozedur basierend auf bimetallichen Komplexen ermöglicht einen einfachen Zugang zu einer Vielzahl von Ce-M-Metalloxidkatalysatoren.

Die Anwendungsmöglichkeiten der bimetallichen Ce-M-Komplexe wurden daraufhin auf unedle Metalle erweitert. Bisher wurden wenige NiO-Systeme für die katalytische Methanoxidation veröffentlicht. Eine Ursache ist die relativ geringe Aktivität des Oxides. Aufgrund der starken Ni-CeO₂-Wechselwirkungen, die zu einer Steigerung der Oxidationsaktivität führen, scheint die Katalysatorsynthese ausgehend von einem bimetallichen Ni-Ce-Komplex geeignet zu sein, um ein Katalysatorsystem mit hoher Aktivität zu erhalten. Der für das Pd-Ce-System verwendete Ligand bildet keinen Ni-Ce-Komplex unter den bisher verwendeten Reaktionsbedingungen. Die Verwendung von *trans*-1,2-Diaminocyclohexan ergab den gewünschten Komplex (Abbildung 3.5, A). Die bereits optimierte Prozedur zur Imprägnierung und Präkursorzersetzung führte zu einem auf Al₂O₃ geträgerten NiO-CeO₂ Mischkristall, wie durch EDX nachgewiesen (Abbildung 3.5, B). Die höchste katalytische Aktivität wurde bei einer Nickelbeladung von 3,6 Gew.-%, einer Cerbeladung von 8,5 Gew.-% und einem Ni-Ce-Atomverhältnis von 1:1 erreicht. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 3750 h⁻¹ wurde vollständiger Methanumsatz bei 500 °C erhalten. Die Aktivität des vorgestellten Katalysators übertrifft die aller bisher publizierten NiO und NiO/CeO₂ Systeme (Abbildung 3.5, C). Temperaturprogrammierte Reduktionsmessungen zeigten, dass die Anwesenheit von Ce zu einer Erniedrigung der Reduktionstemperatur von NiO und einer höheren Anzahl reduzierbarer Zentren an der Katalysatoroberfläche führt.

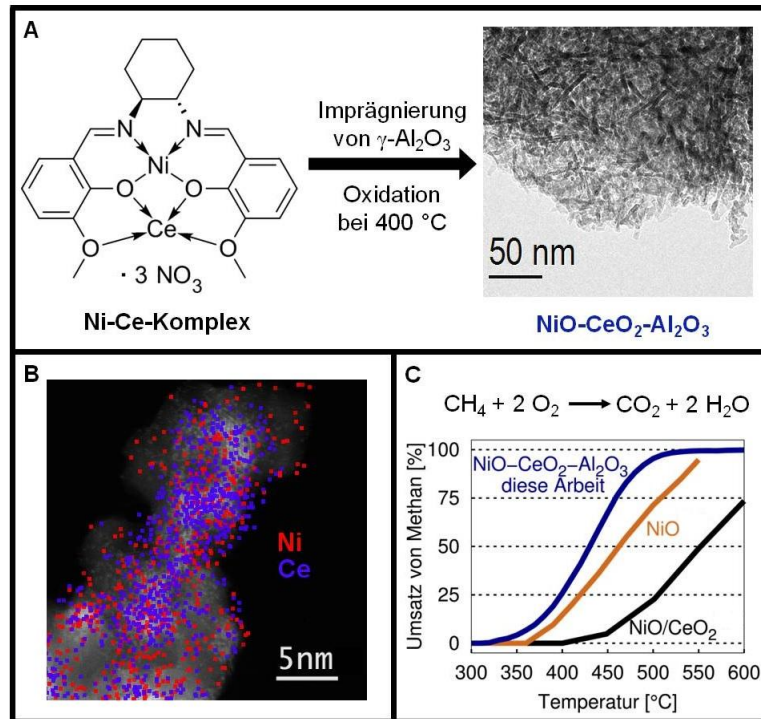


Abbildung 3.5: A) Herstellung eines $\text{NiO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators ausgehend von einem bimetalischen Ni-Ce-Komplex. Die TEM Aufnahme (rechts) zeigt die Oberfläche des Al_2O_3 -Trägers nach thermischer Zersetzung des bimetalischen Komplexes. B) EDX-Mapping des erhaltenen Katalysators. Eine Überlagerung der Ni- und Ce-Signale ist dargestellt. C) Umsatz in der katalytischen Oxidation von Methan mit dem erhaltenen Katalysator im Vergleich zum NiO und NiO/CeO₂.

3.3 Eigenanteil an gemeinsamen Publikationen

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit anderen erhalten. Die einzelnen Teile sind publiziert, eingereicht oder bereit zur Einreichung. Der Beitrag aller Koautoren an den jeweiligen Manuskripten wird im Folgenden aufgeführt. Ein Asterisk (*) markiert den korrespondierenden Autor.

4 Synthese von hierarchischen porösen SiCN-Materialien und auf ihnen basierende Pd-Katalysatoren für die Oxidation von Methan

Diese Arbeit wurde in *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2266-2271 publiziert mit dem Titel:
“*Synthesis of hierarchically porous SiCN materials and Pd catalysts based on it for the oxidation of methane*”

Stefan Schwarz, Martin Friedrich, Günter Motz und Rhett Kempe*

Alle Trägermaterialien und Katalysatoren wurden von mir hergestellt und die katalytische Oxidation von Methan damit ausgeführt. Die Analyse durch Stickstoffphysisorption und Wasserstoffpulstitration erfolgte durch mich. Martin Friedrich fertigte die TEM-Aufnahmen an. Günter Motz stellte den Polysilazanpräkursor und den benötigten Pyrolyseofen bereit. Rhett Kempe war an der wissenschaftlichen Diskussion und Korrektur des Manuskriptes beteiligt.

5 Generierung eines hochaktiven Pd-Ce-Al-Oxidkatalysators für die Oxidation von Methan durch Imprägnierung von γ -Al₂O₃ mit einem bimetallic Pd-Ce-Komplex

Diese Arbeit wurde bei *ChemCatChem* eingereicht unter dem Titel:
“*Preparation of a highly active Pd-Ce-Al oxide catalyst for the oxidation of methane by impregnation of γ -Al₂O₃ with a bimetallic Pd-Ce-complex*”

Stefan Schwarz, Martin Friedrich, Thomas Lunkenbein und Rhett Kempe*

Alle Komplexe und Katalysatoren wurden von mir hergestellt und die katalytische Oxidation von Methan damit ausgeführt. Die Analyse durch NMR, Elementaranalyse, Stickstoffphysisorption, Wasserstoffpulstitration und temperaturprogrammierte Reduktion erfolgte durch mich. Martin

Friedrich fertigte einen Großteil der TEM-Aufnahmen an. Thomas Lunkenbein fertigte hochaufgelöste TEM-Aufnahmen und EDX-Mappings an. Rhett Kempe war an der wissenschaftlichen Diskussion und Korrektur des Manuskriptes beteiligt.

6 Generierung eines NiO-CeO₂/Al₂O₃ Systems für die katalytische Oxidation von Methan durch Imprägnierung von γ -Al₂O₃ mit einem bimetallic Ni-Ce-Komplex

Diese Arbeit ist bereit zur Einreichung mit dem Titel:

“Preparation of a NiO-CeO₂/Al₂O₃ system for the catalytic oxidation of methane by impregnation of γ -Al₂O₃ with a bimetallic Ni-Ce-complex”

Stefan Schwarz, Martin Friedrich, Andreas Verch, Niels de Jonge, Rhett Kempe*

Alle Komplexe und Katalysatoren wurden von mir hergestellt und die katalytische Oxidation von Methan damit ausgeführt. Die Analyse durch NMR, Elementaranalyse, und temperaturprogrammierte Reduktion erfolgte durch mich. Martin Friedrich fertigte die TEM-Aufnahmen an. Andreas Verch und Niels de Jonge stellten die Geräte zur Anfertigung von hochauflösenden TEM-Aufnahmen und EDX-Mappings bereit. Rhett Kempe war an der wissenschaftlichen Diskussion und Korrektur des Manuskriptes beteiligt.

4 Synthese von hierarchischen porösen SiCN-Materialien und auf ihnen basierende Pd-Katalysatoren für die Oxidation von Methan

Stefan Schwarz^[a], Martin Friedrich^[a], Günter Motz^[b] und Rhett Kempe^{*,[a]}

[a] Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Katalysatordesign, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland. E-Mail: kempe@uni-bayreuth.de

[b] Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland

Publiziert in: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2266-2271.

Übersetzt aus dem Englischen mit Genehmigung von John Wiley and Sons, Lizenznummer 3994651163956.

4.1 Zusammenfassung

Polymerabgeleitete Siliziumcarbonitrid (SiCN)-Keramiken sind vielseitige Materialien mit einer Vielzahl potentieller Anwendungen in Industrie und Technik. Ihre hohe Stabilität gegenüber thermomechanischen und chemischen Belastungen macht sie zu einem vielversprechenden Trägermaterial für die heterogene Katalyse. Aufgrund des herausfordernden Prozesses zur Herstellung von porösem SiCN mit hohen Oberflächen sind nur wenige Beispiele für poröse, SiCN basierte Katalysatoren bekannt. Wir präsentieren eine einfache und effiziente Methode zur Darstellung von mesoporösen SiCN-haltigen Materialien durch Imprägnierung von Aktivkohle mit einem polymeren Silazanpräkursor. Durch oxidative Entfernung des Templates ergaben sich SiCN-Materialien mit hohen BET-Oberflächen von 200-470 m² g⁻¹ und einem hohen Mesoporenanteil von 70-99 %. Durch *incipient-wetness*-Imprägnierung mit Palladium wurden effiziente Katalysatoren für die vollständige Oxidation von Methan erhalten.

4.2 Einleitung

Polymerabgeleitete Siliziumcarbonitrid (SiCN)-Keramiken sind Vertreter einer Materialklasse mit herausragender thermischer Stabilität. Aufgrund ihrer zusätzlichen Stabilität gegenüber mechanischer und chemischer Belastung sind sie geeignete Materialien für

Oberflächenbeschichtungen, Sensoren und Fasern.^[1] Wegen seiner thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften ist SiCN ein vielversprechendes Trägermaterial für die heterogene Katalyse, allerdings sind wenige katalytische Anwendungen bekannt.^[2] Heterogene Katalysatoren für Flüssigphasenoxidationen^[3], Hydrierungen^[4] und nachhaltige Synthesen^[5] wurde von unserer Gruppe veröffentlicht. Diese Metall@SiCN Katalysatoren wurden durch Modifikation des Präkursors mit metallhaltigen Koordinationsverbindungen hergestellt. Die entstandenen Metall-SiCN-Nanoverbundwerkstoffe haben eine geringe Oberfläche, wodurch die Mehrheit des eingebrachten Metalles inaktiv im amorphen SiCN-Trägermaterial vorliegt. Poröse polymerabgeleitete SiCN-Materialien können durch blockcopolymer- oder templatbasierte Synthesen erhalten werden.^[6] Mesoporöse SiCN-Keramiken wurden von der Gruppe um Wiesner^[7] durch Anwendung von Poly(isopren-block-dimethylamino-ethylmethacrylat) hergestellt. Die Gruppe um Kim^[8] nutzte Poly(vinyl)silazan-block-polystyrol als selbstanordnendes polymeres Templat. Unsere Arbeitsgruppe synthetisierte ultradünne SiCN-Fasern und ein Material mit einer lamellaren Morphologie durch Selbstanordnung von organisch-anorganischen Blockcopolymeren mit preiswertem Polyethylen als Porenbildner.^[9] Dieses Prinzip wurde erweitert um Ni@SiCN Katalysatoren mit einer maßgeschneiderten Porosität zu erhalten.^[10] Die polyethylenbasierte Templatsynthese von porösen SiCN-Keramiken durch Infiltration poröser, polymerer Template wurde von Jones und Lodge^[11] vorgestellt. Die selbstopfernde Weichtemplatsynthese von mesoporösem SiCN durch Polystyrol (PS)-Kugeln wurde von Kim und Kennis^[12] etabliert. Unsere Gruppe synthetisierte mesoporöses SiCN aus wohldefinierten PS-Silazan-Nanoverbundwerkstoffen.^[13] Die Arbeitsgruppen um Zhao^[14] und Kim^[15] stellten SiCN-Materialien durch Imprägnierung von mesoporösem Kohlenstoff und Oxidation des Templates her. Mesoporöse SiC-Katalysatoren, dargestellt durch die Gruppen von Kim und Kennis^[12], wurden für die Zersetzung von Ammoniak bei Temperaturen bis zu 500 °C eingesetzt. Wiesner *et al.*^[16] erprobten Pt, welches auf einer über mehrere Längenskalen strukturierten SiCN Keramik geträgert wurde, für die Oxidation von Methan. Poröse Ni@SiCN-Katalysatoren^[17] für die selektive Hydrierung von Alkinen und Ni@SiC^[10] für die selektive Hydrogenolyse von Arylethern wurden von unserer Gruppe synthetisiert. Poröses SiC wurde von der Gruppe um Kaskel^[18] als Trägermaterial für die katalytische Oxidation von Methan an Pt/CeO₂ eingesetzt. Co/SiC basierte Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese wurden von der Gruppe um Pham-Huu entwickelt.^[19]

Ein Forschungsgebiet von wachsendem Interesse ist die Verringerung von Luftverunreinigungen durch katalytische Verbrennungen. Methan ist ein Nebenprodukt von zahlreichen industriellen Verfahren und ein bedeutender Schadstoff. Die Entwicklung von Katalysatoren für die Oxidation von Methan ist ein aktives Forschungsfeld.^[20] Katalysatoren basierend auf Pd^[21], Pt^[22] und Rh^[23] geträgert auf Aluminiumoxid, Siliziumoxid und verschiedenen Übergangsmetalloxiden zeigen eine hohe Aktivität und Stabilität bei der Verbrennung von Methan. Bimetallische Katalysatoren, in denen Pd mit Pt^[24], Co^[25] und Rh^[26] verbunden ist, sind bekannt. Mischoxide von Lanthanoiden^[27] und unedlen Übergangsmetallen^[28] bilden eine zweite Klasse aktiver und stabiler Katalysatoren für die Methanoxidation. Oxide von Cu^[29], Fe^[30], Sn^[31], U^[32] und Zr^[33] fanden Anwendung. CeO₂ basierte Katalysatoren^[34] zeigen eine außergewöhnliche Aktivität in der Reihe der Metalle der seltenen Erden und bilden synergistische Effekte mit geträgertem Pd aus.^[35]

In dieser Arbeit berichten wir über einen einfachen und effizienten Weg zur Darstellung von mesoporösen SiCN-abgeleiteten Materialien mit hoher Oberfläche durch die Beschichtung von Aktivkohle und oxidative Entfernung des Templates. Durch *incipient-wetness*-Imprägnierung mit Palladiumnitrat wurden aktive Katalysatoren für die Oxidation von Methan erhalten.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Synthese von mesoporösen SiCN-Materialien

Die als Templat verwendeten Aktivkohlen wurden von Cabot Norit Activated Carbon bereitgestellt. Die gepulverte Kohle CA1 mit einer Partikelgröße von 7-75 µm und die granulierten Kohle GAC 1240 PLUS (GAC) mit einer Partikelgröße von 0,4-2,0 mm wurden eingesetzt. Die Template wurden unter Stickstoff mit einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ auf 1000 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 8 h gehalten, um flüchtige funktionelle Gruppen an der Oberfläche zu entfernen. Die nach der Brunauer-Emmet-Teller (BET)-Methode bestimmte Oberfläche der Kohlen nach der Behandlung sind in Tabelle 4.1 (CA1) und Tabelle 4.2 (GAC) angegeben. Die Template wurden mit 0,2; 0,4 und 0,8 ml g⁻¹ Polysilazan HTT1800 in Tetrahydrofuran beladen. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, erfolgte die thermische Quervernetzung des Polysilazans bei 120 °C. Die beladenen Kohlen wurden bei 1000 °C unter Stickstoff pyrolysiert. Nach oxidativer Entfernung des Kohlenstoffes bei 600 °C wurde die BET-Oberfläche gemessen und die Porengrößenverteilung durch nichtlokale

Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) für alle Proben bestimmt. Die Oberflächen sind in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 angegeben. Die beiden verwendeten Kohlen verbrennen vollständig bei 500 °C. Die berechneten Massenverluste nach der thermischen Behandlung zeigen keine Hinweise auf Kohlenstoffreste in den erhaltenen Materialien.

Tabelle 4.1: BET-Oberfläche (S_{BET}), Gesamtoberfläche (S_{DFT}) und von Mesoporen erzeugte Oberfläche ($S_{\text{meso, DFT}}$) berechnet durch NLDFT für die Kohle CA1 (Beladung 0,0) und SiCN-Materialien, die durch verschiedene Polysilazanbeladungen erhalten wurden.

Beladung [ml g ⁻¹]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	S_{DFT} [m ² g ⁻¹]	$S_{\text{meso, DFT}}$ [m ² g ⁻¹]	$S_{\text{meso, DFT}} / S_{\text{DFT}}$ [%]
0,0	870	857	285	33
0,2	219	222	219	99
0,4	447	397	320	81
0,8	348	321	290	90

Tabelle 4.2: BET-Oberfläche (S_{BET}), Gesamtoberfläche (S_{DFT}) und von Mesoporen erzeugte Oberfläche ($S_{\text{meso, DFT}}$) berechnet durch NLDFT für die Kohle GAC (Beladung 0,0) und SiCN-Materialien, die durch verschiedene Polysilazanbeladungen erhalten wurden.

Beladung [ml g ⁻¹]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	S_{DFT} [m ² g ⁻¹]	$S_{\text{meso, DFT}}$ [m ² g ⁻¹]	$S_{\text{meso, DFT}} / S_{\text{DFT}}$ [%]
0,0	82	858	106	12
0,2	474	379	261	69
0,4	477	387	270	70
0,8	317	261	190	73

Für beide Template wurde die höchste Oberfläche bei einer Polysilazanbeladung von 0,4 ml g⁻¹ erhalten. Die pulverförmige Kohle CA1 ergibt ein Material mit wenigen Mikroporen bei einer Beladung von 0,2 ml g⁻¹. Eine Verdopplung der Polysilazanbeladung führt zu einer erhöhten Gesamt- und Mesoporenoberfläche (siehe Tabelle 4.1). Eine weitere Erhöhung auf 0,8 ml g⁻¹ verringert den Anteil der Mikroporen an der Gesamtoberfläche. Die durch Mesoporen erzeugte Oberfläche des Templates beträgt in etwa 300 m² g⁻¹ und wird von keiner Probe überschritten. Das aus GAC erhaltene SiCN-Material besitzt bei einer Beladung von 0,2 und 0,4 ml g⁻¹ nahezu

die gleiche BET-Oberfläche und den gleichen Mesoporenanteil. Die durch Mesoporen erzeugte Oberfläche von $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist signifikant höher als die des Templates ($106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Eine Beladung von $0,8 \text{ ml g}^{-1}$ führte zu einer deutlichen Abnahme der Oberfläche.

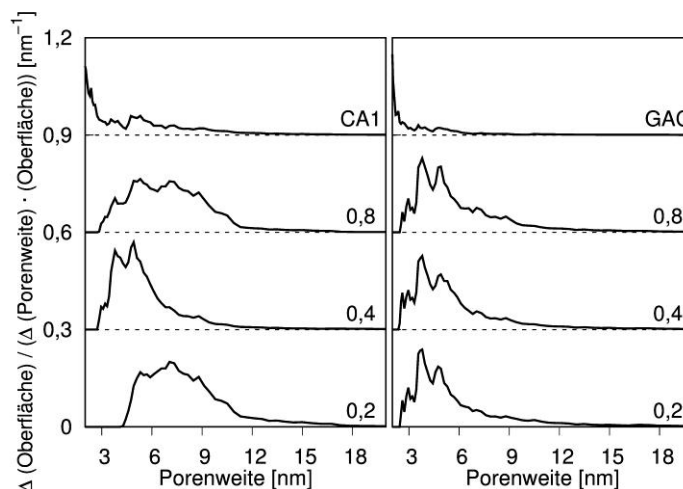


Abbildung 4.1: Mittels NLDFT berechnete Porengrößenverteilung der unbehandelten Kohlen CA1 und GAC und der Materialien, die durch Beladung mit $0,2\text{-}0,8 \text{ ml g}^{-1}$ HTT1800 erhalten wurden.

Die Isothermen der Stickstoffphysisorption für alle Proben sind in Abbildung 4.5 (Abschnitt 4.7.4) dargestellt. Die berechneten Porengrößenverteilungen für die Template und SiCN-Materialien sind für alle Beladungen in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Verteilungen sind auf die Gesamtoberfläche der jeweiligen Probe normalisiert. Die Mikroporenverteilung unterhalb von 2 nm ist nicht dargestellt. Der Anteil der Mesoporen an der Gesamtoberfläche ist in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 angegeben. Während bei der Verwendung von CA1 für jede Beladung eine andere Mesoporenverteilung erhalten wurde, sind die Ergebnisse für das Template GAC unabhängig von der Beladung. Dies deutet darauf hin, dass die zur Bildung der Oberfläche führenden Prozesse von der Granulatomorphologie des Templates abhängen. Die Mesoporen des pulverförmigen Kohlenstoffes CA1 sind vollständig gefüllt, wenn eine maximale Beladung von weniger als $0,4 \text{ ml g}^{-1}$ erreicht wird. Die Bedeckung der äußeren Partikeloberfläche beginnt oberhalb einer Beladung von $0,2 \text{ ml g}^{-1}$ und führt zur Bildung von Mikroporen nach der Oxidation. Aufgrund der geringeren Mesoporenoberfläche der Kohle GAC sind die Poren bereits bei einer Beladung von weniger als $0,2 \text{ ml g}^{-1}$ mit Polysilazen gefüllt. Die Granulierung des Templates führt möglicherweise zu einer Bedeckung der äußeren Partikeloberfläche und der interpartikulären Zwischenräume bei höheren Beladungen, wodurch Mikro- und Mesoporen im oxidierten Material entstehen. Bei beiden Templates führt eine Beladung $0,8 \text{ ml g}^{-1}$ zu einer

Abnahme der Gesamtoberfläche. Möglicherweise bildet sich unporöses SiCN außerhalb des Templates.

4.3.2 Katalytische Oxidation von Methan

Anfängliche katalytische Untersuchungen wurden mit bereits publizierten SiCN-basierten Katalysatoren durchgeführt, die mit Ag^[36], Au^[36], Cu^[3] und Ir^[5] beladen waren. Weiterhin wurden SiCN-Keramiken mit Pd und Pt beladen (siehe Absatz 4.7). Die Ergebnisse des Screenings sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Für jeden Katalysator ist die Temperatur, bei der 10 % Umsatz von Methan erreicht werden (T_{10}), gegen die Katalysatorbelastung aufgetragen. Die Katalysatorbelastung ist hier definiert als das Verhältnis des Massenstromes von Methan und Katalysatormasse. Die Pd- und Pt-Katalysatoren zeigten vergleichbare Aktivitäten. Aufgrund der breiteren Anwendung von Pd in der katalytischen Oxidation von Methan wurde Pd ausgewählt, um Katalysatoren ausgehend von mesoporösen SiCN-Materialien herzustellen.

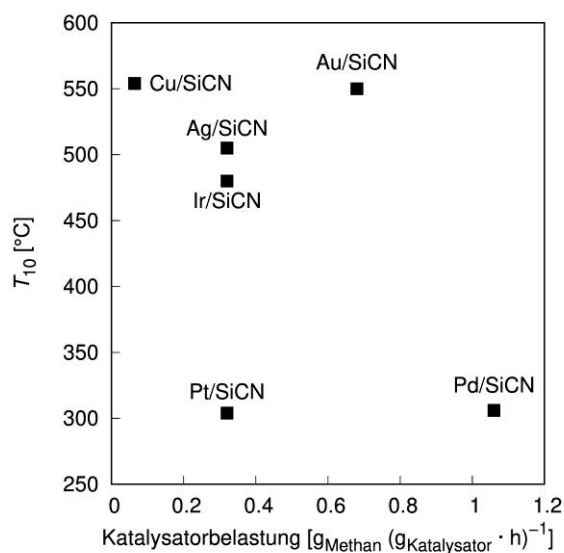


Abbildung 4.2: Screening von SiCN-basierten Katalysatoren.

Die Trägermaterialien abgeleitet von Aktivkohle CA1 wurden für die katalytischen Studien aufgrund der größeren Vielfalt der Gesamtoberflächen und Porengrößenverteilungen ausgewählt. Die Proben wurden mit 2,5 Gew.-% Pd mittels *incipient-wetness*-Imprägnierung beladen. Die Dispersität des Palladiums wurde nach Pyrolyse des Katalysators bei 600 °C durch Wasserstoffchemisorption, Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) und Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) bestimmt. Die ermittelten Partikelgrößen sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung durch Wasserstofftitration, PXRD und TEM (d : mittlere Partikelgröße).

Probe	H ₂ -Titration		PXRD	TEM
	Dispersität [%]	d [nm]	d [nm]	d [nm]
CA1 0,2	18,3	6,1	9,1	7,8
CA1 0,4	9,9	11,3	12,1	8,0
CA1 0,8	18,1	6,2	-	13,4

Die Katalysatoren, die ausgehend von der gepulverten Kohle CA1 erhalten wurden, weisen im Chemisorptionsexperiment eine mittlere Partikelgröße von 11 nm für die mit 0,4 ml g⁻¹ HTT1800 beladene Probe auf. Für CA1 0,2 und CA1 0,8 wurde eine Partikelgröße von 6 nm bestimmt. Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.6, Abschnitt 4.7.4) zeigen eine breite Partikelgrößenverteilung. Die mittlere Partikelgröße des Palladiums steigt mit der Polysilazanbeladung des Trägers von 8 nm auf 13 nm. Die Pulverdiffraktogramme in Abbildung 4.7 (Abschnitt 4.7.4) zeigen Palladiumreflexe mit geringer Intensität. Die Berechnung der mittleren Partikelgröße unter Verwendung der *Scherrer*-Gleichung ist für CA1 0,8 nicht möglich, die Berechnungen für CA1 0,2 und CA1 0,4 ergaben Durchmesser von jeweils 9 nm und 12 nm. Die ermittelten Metallpartikelgrößen ähneln sich für alle angewendeten Methoden. Eine starke Abhängigkeit zwischen Trägermaterial und Palladiumdispersität wurde nicht beobachtet. Die katalytische Oxidation von Methan wurde in einem Festbettreaktor bei einer konstanten Katalysatorbelastung von 0,17 g_{Methan} (g_{Kat.} h)⁻¹ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die Methanoxidation startet bei 350 °C. Bis zu einer Temperatur von 500 °C besitzen die Materialien mit einer HTT1800-Beladung von 0,4 und 0,8 ml g⁻¹ eine höhere Aktivität als der Träger mit der geringeren Beladung. Die Differenz zwischen den Methanumsätzen erreicht nahezu 25 % zwischen 0,2 und 0,4-0,8 ml g⁻¹ Beladung.

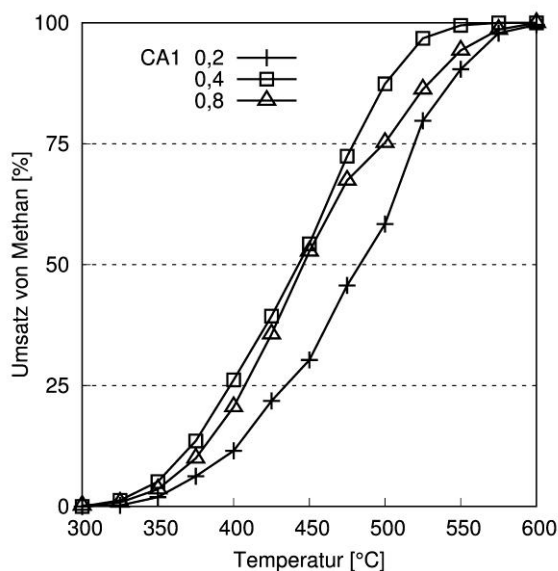


Abbildung 4.3: Katalytische Methanoxidation mit mesoporösen SiCN-Katalysatoren abgeleitet von Aktivkohle CA1.

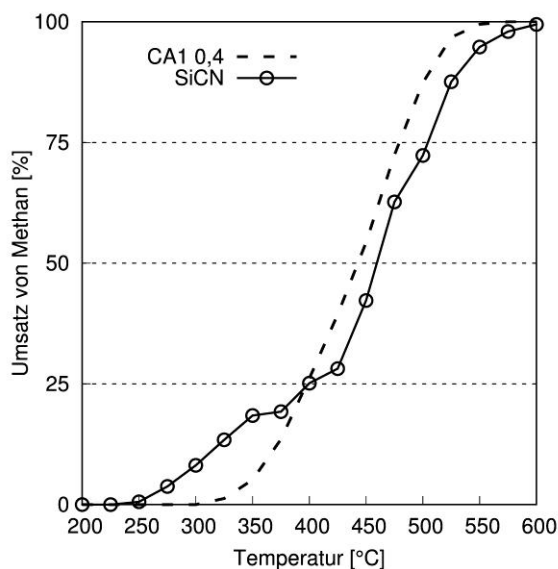


Abbildung 4.4: Katalytische Methanoxidation mit einem unporösen SiCN-Katalysator im Vergleich zu CA1 0,4.

Es wurde ein unporöser SiCN-Katalysator hergestellt, um das poröse und unporöse System unter identischen Bedingungen zu vergleichen. Die Prozedur ist in Abschnitt 4.7 beschrieben. Die katalytischen Ergebnisse bei einer Katalysatorbelastung von $0,17 \text{ g}_{\text{Methan}} (\text{g}_{\text{Kat.}} \text{ h})^{-1}$ sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die katalytische Aktivität unterhalb von 400°C ist für den unporösen Katalysator höher. Bei höheren Temperaturen zeigt das poröse System größere Umsätze.

4.4 Schlussfolgerungen

Eine einfache und effiziente Methode zur Nutzung von Aktivkohle als Templat für mesoporöse, polymerabgeleitete SiCN-Keramiken wurde entwickelt. Durch oxidative Entfernung des Templates entstanden Materialien mit hoher Oberfläche, die für die Anwendung in der Hochtemperaturgasphasenkatalyse geeignet sind. Aktive Katalysatoren für die vollständige Oxidation von Methan wurden hergestellt. Durch Veränderung des SiCN-Gehaltes konnte die Porenstruktur und Aktivität des Katalysators angepasst werden. Die Verwendung von Aktivkohle liefert den Zugang zu einer Vielzahl hochoberflächiger Template zur Einführung von Porosität in SiCN-Keramiken.

4.5 Danksagung

Rhett Kempe bedankt sich für die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft SFB 840.

4.6 Quellen

- [1] P. Colombo, R. Riedel, G. D. Soraru, H.-J. Kleebe (eds.), *Polymer derived Ceramics - From Nano-Structure to Applications*, 1st ed., DEStech Publications, Pennsylvania, **2010**.
- [2] M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5102-5116.
- [3] G. Glatz, T. Schmalz, T. Kraus, F. Haarmann, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4231-4238.
- [4] M. Zaheer, G. Motz, R. Kempe, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18825-18831.
- [5] D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Hühne, W. Mader, G. Motz, R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4188-4192.
- [6] Y. Shi, Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3854-3878.
- [7] M. Kamperman, C. B. W. Garcia, P. Du, H. Ow, U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14708-14709.
- [8] Q. D. Nghiem, D. J. Kim, D. P. Kim, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2351-2354.
- [9] S. K. Pillai, W. P. Kretschmer, C. Denner, G. Motz, M. Hund, A. Fery, M. Trebbin, S. Förster, R. Kempe, *Small* **2012**, 984-989.

- [10] M. Zaheer, J. Hermannsdörfer, W. P. Kretschmer, G. Motz, R. Kempe, *ChemCatChem* **2014**, *14*, 91-95.
- [11] B. H. Jones, T. P. Lodge, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1676-1677.
- [12] I.-K. Sung, Christian, M. Mitchell, D.-P. Kim, P. J. A. Kenis, *Adv. Func. Mater.* **2005**, *15*, 1336-1342.
- [13] J.-K. Ewert, C. Denner, M. Friedrich, G. Motz, R. Kempe, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 425-435.
- [14] Y. Shi, Ying Wan, Y. Zhai, R. Liu, Y. Meng, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1761-1771.
- [15] J. Yan, A. Wang, D.-P. Kim, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *100*, 128-133.
- [16] M. Kamperman, A. Burns, R. Weissgraeber, N. v. Vegten, S. C. Warren, S. M. Gruner, A. Baiker, U. Wiesner, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2756-2762.
- [17] M. Zaheer, C. D. Keenan, J. Hermannsdörfer, E. Roessler, G. Motz, J. Senker, R. Kempe, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3952-3963.
- [18] E. Kockrick, R. Frind, M. Rose, U. Petasch, W. Böhlmann, D. Geiger, M. Herrmann, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1543-1553.
- [19] M. Lacroix, L. Dreibine, B. de Tymowski, F. Vigneron, D. Edouard, D. Bégin, P. Nguyen, C. Pham, S. Savin-Poncet, F. Luck, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *397*, 62-72.
- [20] T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *234*, 1-23.
- [21] a) F. J. Cadete Santos Aires, J. C. Bertolini, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1492-1505; b) C. Amairia, S. Fessi, A. Ghorbel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *54*, 29-35; c) P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, E. Finocchio, G. Busca, *J. Catal.* **2010**, *275*, 218-227; d) G. L. Rickett, V. Dupont, M. V. Twigg, *Catal. Today* **2010**, *155*, 51-58; e) C. Amairia, S. Fessi, A. Ghorbel, A. Rîves, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2011**, *103*, 379-389; f) N. M. Kinnunen, J. T. Hirvi, T. Venäläinen, M. Suvanto, T. A. Pakkanen, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *397*, 54-61; g) S. Ojala, N. Bion, A. Baylet, M. Tarighi, R. L. Keiski, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *108-109*, 22-31; h) A. M. Venezia, G. Di Carlo, L. F. Liotta, G. Pantaleo, M. Kantcheva, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *106*, 529-539; i) A. Barrera, S. Fuentes, G. Díaz, A. Gómez-Cortés, F. Tzompantzi, J. C. Molina, *Fuel* **2012**, *93*, 136-141; j) A. Eyssler, Y. Lu, S. K. Matam, A. Weidenkaff, D. Ferri, *CHIMIA* **2012**, *66*, 675-680; k) A. Eyssler, A. Winkler, O. Safonova, M. Nachtegaal, S. K. Matam, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1864-1875; l) L. F. Liotta, G. Carlo, G. Pantaleo, J. C. Hernandez Garrido, A. M. Venezia, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 782-791; m) S. A. Yashnik, Z. R. Ismagilov, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 818-836; n) L. Chen, T. Feng, P. Wang, Y. Xiang, B. Ou, *Kinet. Catal.* **2013**, *54*, 767-772; o) S. Cimino, R. Gerbasi, L. Lisi, G. Mancino, M. Musiani, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato, *Chem. Eng. J.* **2013**, *230*, 422-431; p) A. Gannouni, B. Albela, M. S. Zina, L. Bonneviot, *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, *464-465*, 116-127; q) Y. Lu, A. Eyssler, E. H. Otal, S. K. Matam, O. Brunko, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Catal. Today* **2013**, *208*, 42-47; r) F. Matei, C. Jiménez-Borja, J. Canales-Vázquez, S. Brosda, F. Dorado, J. L. Valverde, D. Ciuparu, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *132-133*, 80-89; s) H. Na, Z. Liu, T. Zhu, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2014**, *111*, 137-148; t) Y. Xin, S. Lieb, H. Wang, C. K. Law, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 19499-19507; u) V. Y. Bychkov, Y. P. Tyulenin, A. Y. Gorenberg, S. Sokolov, V. N. Korchak, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *485*, 1-9; v) S. P. Chenakin, G. Melaet, R. Szukiewicz, N. Kruse, *J. Catal.* **2014**, *312*, 1-11; w) Y. Lu, S. Keav, V. Marchionni, G. L. Chiarello, A.

- Pappacena, M. Di Michiel, M. A. Newton, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2919-2931; x) F. Niu, S. Li, Y. Zong, Q. Yao, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 19165-19171; y) Y. Xin, H. Wang, C. K. Law, *Combust. Flame* **2014**, 161, 1048-1054.
- [22] a) A. Y. Stakheev, A. M. Gololobov, E. Beck, G. O. Bragina, V. I. Zaikovsky, A. B. Ayupov, N. S. Telegina, V. I. Bukhtiyarov, *Russ. Chem. B.* **2010**, 59, 1713-1719; b) P.-A. Carlsson, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, 101, 669-675; c) Y. Wu, L. Luo, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2011**, 85, 2429-2432; d) K. Yasuda, T. Masui, T. Miyamoto, N. Imanaka, *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 4046-4052; e) R. Frind, L. Borchardt, E. Kockrick, L. Mammitzsch, U. Petasch, M. Herrmann, S. Kaskel, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 139-146; f) S. Y. Joshi, Y. Ren, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 7482-7492; g) H. Ohtsuka, *Catal. Lett.* **2013**, 143, 1043-1050.
- [23] a) G. Landi, P. S. Barbato, S. Cimino, L. Lisi, G. Russo, *Catal. Today* **2010**, 155, 27-34; b) J. N. Bär, C. Karakaya, O. Deutschmann, *Proc. Combust. Inst.* **2013**, 34, 2313-2320; c) J. Su, L. Cao, L. Li, J. Wei, G. Li, Y. Yuan, *Nanoscale* **2013**, 5, 9720-9725.
- [24] a) G. Corro, C. Cano, J. L. G. Fierro, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2010**, 315, 35-42; b) H. Ohtsuka, *Catal. Lett.* **2010**, 141, 413-419; c) M. Rotko, A. Machocki, G. Słowik, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, 160-161, 298-306.
- [25] a) A. Satsuma, T. Tojo, K. Okuda, Y. Yamamoto, S. Arai, J. Oyama, *Catal. Today* **2015**, 242, 308-314; b) J. Li, J. Zhang, Z. Lei, B. Chen, *Energy Fuels* **2012**, 26, 443-450.
- [26] D. Bounechada, G. Groppi, P. Forzatti, K. Kallinen, T. Kinnunen, *Top. Catal.* **2013**, 56, 372-377.
- [27] a) H. Li, G. Lu, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, *Catal. Commun.* **2010**, 11, 946-950; b) S. Liang, T. Xu, F. Teng, R. Zong, Y. Zhu, *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**, 96, 267-275; c) B. Zhang, D. Li, X. Wang, *Catal. Today* **2010**, 158, 348-353; d) A. Eyssler, E. Kleymenov, André Kupferschmid, M. Nachttegaal, M. S. Kumar, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1231-1239; e) D. V. Ivanov, L. G. Pinaeva, E. M. Sadovskaya, L. A. Isupova, *Kinet. Catal.* **2011**, 52, 401-408; f) S. Kim, D.-W. Lee, J. Y. Lee, H.-J. Eom, H. J. Lee, I.-h. Cho, K.-Y. Lee, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2011**, 335, 60-64; g) J. Yuan, H. Dai, L. Zhang, J. Deng, Y. Liu, H. Zhang, H. Jiang, H. He, *Catal. Today* **2011**, 175, 209-215; h) R. R. Ding, J. N. Hu, R. S. Hu, Y. Liu, L. J. Wang, *Adv. Mat. Res.* **2012**, 512-515, 1601-1606; i) J. Faye, A. Baylet, M. Trentesaux, S. Royer, F. Dumeignil, D. Duprez, S. Valange, J.-M. Tatibouët, *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, 126, 134-143; j) S. Somacescu, V. Parvulescu, J. M. Calderon-Moreno, S.-H. Suh, P. Osiceanu, B.-L. Su, *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14, 885; k) H. Arandiyan, H. Dai, J. Deng, Y. Wang, S. Xie, J. Li, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10748-10750; l) A. R. Derk, B. Li, S. Sharma, G. M. Moore, E. W. McFarland, H. Metiu, *Catal. Lett.* **2013**, 143, 406-410; m) D. V. Ivanov, L. G. Pinaeva, L. A. Isupova, E. M. Sadovskaya, I. P. Prosvirin, E. Y. Gerasimov, I. S. Yakovleva, *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, 457, 42-51; n) M. Markova-Velichkova, T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov, A. Naydenov, *Chem. Eng. J.* **2013**, 231, 236-244; o) H. Najjar, J.-F. Lamonier, O. Mentré, J.-M. Giraudon, H. Batis, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1002-1016; p) I. Popescu, Y. Wu, P. Granger, I.-C. Marcu, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, 485, 20-27.
- [28] a) N. van Vegten, T. Baidya, F. Krumeich, W. Kleist, A. Baiker, *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**, 97, 398-406; b) E. N. Vinogradova, A. V. Dul'nev, V. N. Efremov, E. Z. Golosman, *Russ. J. Appl. Chem.* **2010**, 83, 84-91; c) S. Somacescu, J. M. C. Moreno, P. Osiceanu, B.-L. Su, V. Parvulescu, *J. Phys. Chem. C* **2010** 114, 19365-19372; d) J. Chen,

- W. Shi, S. Yang, H. Arandiyani, J. Li, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17400-17408; e) S. Feng, W. Yang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *58*, 330-333; f) A. Kaddouri, N. Dupont, P. Gélín, P. Delichère, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1581-1589; g) K. Langfeld, R. Marschner, B. Frank, R. Schomäcker, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1354-1358; h) I. Popescu, I. Săndulescu, Á. Rédey, I.-C. Marcu, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 445-451; i) J. S. Yoon, Y. H. Kim, E. J. Lee, M. J. Ji, B. H. Choi, H. J. Hwang, *Electron. Mater. Lett.* **2011**, *7*, 209-213; j) P. S. Barbato, A. Di Benedetto, V. Di Sarli, G. Landi, R. Pirone, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 7547-7558; k) F. W. Bezerra Lopes, M. Arab, H. P. Macedo, C. P. de Souza, J. F. de Souza, J. R. Gavarri, *Powder Technol.* **2012**, *219*, 186-192; l) V. V. Galvita, M. Filez, H. Poelman, V. Bliznuk, G. B. Marin, *Catal. Lett.* **2013**, *144*, 32-43; m) M. Gancheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, D. Nihtianova, P. Stefanov, A. Naydenov, *J. Alloy. Compd.* **2013**, *570*, 34-40; n) T. P. Otroshchenko, A. O. Turakulova, V. A. Voblikova, L. V. Sabitova, S. V. Kutsev, V. V. Lunin, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2013**, *87*, 1804-1808; o) T. K. Shashkova, S. M. Orlyk, Y. I. Pyatnitsky, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2013**, *110*, 75-85; p) Y. Zhang, Z. Qin, G. Wang, H. Zhu, M. Dong, S. Li, Z. Wu, Z. Li, Z. Wu, J. Zhang, T. Hu, W. Fan, J. Wang, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *129*, 172-181; q) S. Diodati, L. Nodari, M. M. Natile, A. Caneschi, C. de Julián Fernández, C. Hoffmann, S. Kaskel, A. Lieb, V. Di Noto, S. Mascotto, R. Saini, S. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 875-887; r) S. Laassiri, N. Bion, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4050-4060; s) M. Răciulete, G. Layrac, D. Tichit, I.-C. Marcu, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *477*, 195-204; t) Z. Ren, V. Botu, S. Wang, Y. Meng, W. Song, Y. Guo, R. Ramprasad, S. L. Suib, P. X. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7223-7227; u) S. N. Vereshchagin, L. A. Solovyov, E. V. Rabchevskii, V. A. Dudnikov, S. G. Ovchinnikov, A. G. Anshits, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6112-6115.
- [29] Y. Feng, P. M. Rao, D. R. Kim, X. Zheng, *P. Combust. Inst.* **2011**, *33*, 3169-3175.
- [30] a) M. V. Bukhtiyarova, A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, L. M. Plyasova, V. A. Rogov, V. V. Kaichev, in *Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. Volume 175* (Eds.: E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens, P. Ruiz), Elsevier, **2010**, pp. 355-359; b) J. N. Park, P. Zhang, Y. S. Hu, E. W. McFarland, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 225708; c) M. V. Bukhtiyarova, A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, L. M. Plyasova, V. A. Rogov, V. V. Kaichev, A. S. Noskov, *Fuel* **2011**, *90*, 1245-1256; d) Q.-X. Gao, X.-F. Wang, J.-L. Di, X.-C. Wu, Y.-R. Tao, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 574-577.
- [31] a) F. Lan, X. Wang, X. Xu, R. Zhang, N. Zhang, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2011**, *106*, 113-125; b) A. V. Vishnyakov, T. P. Gridasova, V. A. Chashchin, K. V. Rodina, *Kinet. Catal.* **2011**, *52*, 733-738; c) J. Yu, D. Zhao, X. Xu, X. Wang, N. Zhang, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1122-1132; d) A. V. Vishnyakov, K. V. Rodina, V. A. Chashchin, *Kinet. Catal.* **2013**, *54*, 369-372; e) X. Xu, R. Zhang, X. Zeng, X. Han, Y. Li, Y. Liu, X. Wang, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2025-2036.
- [32] Z. R. Ismagilov, S. V. Kuntsevich, N. V. Shikina, V. V. Kuznetsov, M. A. Kerzhentsev, V. A. Ushakov, V. A. Rogov, A. I. Boronin, V. I. Zaikovskiy, *Catal. Today* **2010**, *157*, 217-222.
- [33] Q.-X. Gao, X.-F. Wang, X.-C. Wu, Y.-R. Tao, J.-J. Zhu, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, *143*, 333-340.
- [34] a) N. Nabih, R. Schiller, I. Lieberwirth, E. Kockrick, R. Frind, S. Kaskel, C. K. Weiss, K. Landfester, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 135606; b) G. C. Pontelli, R. P. Reolon, A. K. Alves, F. A. Berutti, C. P. Bergmann, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *405*, 79-83; c) Y. Zuo,

- X. Huang, L. Li, G. Li, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 374-380; d) C. Hoffmann, T. Biemelt, M. R. Lohe, M. H. Rummeli, S. Kaskel, *Small* **2014**, *10*, 316-322.
- [35] a) R. Ramírez-López, I. Elizalde-Martinez, L. Balderas-Tapia, *Catal. Today* **2010**, *150*, 358-362; b) F. F. Muñoz, M. D. Cabezas, L. M. Acuña, A. G. Leyva, R. T. Baker, R. O. Fuentes, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8744-8752; c) M. Cargnello, J. J. Delgado Jaen, J. C. Hernandez Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. J. Calvino Gamez, R. J. Gorte, P. Fornasiero, *Science* **2012**, *337*, 713-717; d) L. Meng, J.-J. Lin, Z.-Y. Pu, L.-F. Luo, A.-P. Jia, W.-X. Huang, M.-F. Luo, J.-Q. Lu, *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, *119-120*, 117-122; e) L. Adijanto, D. A. Bennett, C. Chen, A. S. Yu, M. Cargnello, P. Fornasiero, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2252-2257; f) C. Chen, J. Cao, M. Cargnello, P. Fornasiero, R. J. Gorte, *J. Catal.* **2013**, *306*, 109-115; g) S. Fouladvand, S. Schernich, J. Libuda, H. Grönbeck, T. Pingel, E. Olsson, M. Skoglundh, P.-A. Carlsson, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 410-415.
- [36] S. K. T. Pillai, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2013**.

4.7 Experimenteller Teil und weiterführende Informationen

4.7.1 Synthese von mesoporösen SiCN-Materialien

Die Beladung mit kommerziell erhältlichem Polysilazanpräkursor HTT1800 (Clariant Advanced Chemicals) wurde unter trockenem Argon unter der Anwendung von üblichen Schlenktechniken durchgeführt. 1 g Kohle wurde in 5 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und HTT1800 (0,2-0,8 ml) wurde zugefügt. Nach Rühren für 1 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die thermische Quervernetzung des Präkursors erfolgte bei 120 °C für 16 h unter Argon. Die Probe wurde unter Stickstoff mit einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ auf 1000 °C geheizt und bei dieser Temperatur für 8 h gehalten. Das Templat wurde durch Oxidation unter Luft entfernt. Mit einer Heizrate von 1 °C min⁻¹ wurde auf 600 °C geheizt und diese Temperatur für 2 h gehalten.

4.7.2 Katalysatorgenerierung

4.7.2.1 Allgemein

Das Trägermaterial wurde durch *incipient-wetness*-Imprägnierung mit Pd(NO₃)₂ • x H₂O (Aldrich) in Wasser mit Palladium beladen. Nach Trocknung für 16 h bei 110 °C wurde der Präkursor bei 600 °C unter Stickstoff mit einer Heizrate von 1 °C min⁻¹ und einer Haltezeit von 2 h zersetzt.

4.7.2.2 Darstellung von Pd/SiCN und Pt/SiCN durch Nassimprägnierung

Eine unporöse SiCN-Keramik wurde durch Pyrolyse von thermisch quervernetztem HTT1800 unter Stickstoff bei 1000 °C mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ und 1 h Haltezeit generiert. Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II) und Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II) wurden nach einer bekannten Methode synthetisiert.^[1] SiCN-Keramik wurde in einer Kugelmühle gemahlen und mit dem Metallpräkursor in THF gemischt um eine theoretische Metallbeladung von 5 Gew.-% zu erhalten. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die Probe wurde bei 80 °C für 16 h an Luft getrocknet. Der Katalysator wurde bei 400 °C unter Stickstoff mit einer Heizrate von 20 °C min⁻¹ und einer Haltezeit von 2 h pyrolysiert. Anschließend wurde die Probe auf 100 °C abgekühlt und unter Wasserstoff für 1 h reduziert.

4.7.3 Katalytische Studien

Der Festbettreaktor wurde von einem Rohrofen beheizt. Die Temperaturkalibrierung erfolgte extern in der Mitte des Katalysatorbettes. 200 mg des Katalysators wurden mit kalziniertem Seesand (Grüssing) gemischt, um eine konstante Bettmasse von 1 g zu gewährleisten. Die Speisung des Reaktors erfolgte mit Luft (gefilterte Pressluft), Stickstoff (5.0, Rießner-Gase) und Methan (3.5, Rießner-Gase) mittels Massenflussregler (SMART6 GSC, Vögtlin). Ein konstanter Zustrom von 2 Vol.-% Methan, 10 Vol.-% Sauerstoff und 88 Vol.-% Stickstoff mit einem Gesamtfluss von 40 ml min^{-1} bei Atmosphärendruck wurde eingesetzt. Die resultierende Katalysatorbelastung entspricht $0,17 \text{ g}_{\text{Methan}} (\text{g}_{\text{Kat.}} \text{ h})^{-1}$ (Raumgeschwindigkeit 2400 h^{-1}). Der ausgehende Fluss wurde durch angeschlossene Gaschromatographie mit einem Agilent 6890N Gaschromatographen mit einer 30 m GS-CARBONPLOT Säule und einem thermischen Leitfähigkeitsdetektor analysiert. Die einzigen beobachtbaren Produkte waren Kohlenstoffdioxid und Wasser. Der Reaktor wurde von 200°C auf 600°C in 25°C -Schritten geheizt. Der ausgehende Strom wurde kontinuierlich analysiert bis ein stationärer Punkt 15-30 min nach Einstellen der Temperatur erreicht wurde.

4.7.4 Charakterisierung

Die BET-Oberfläche der Proben wurde durch Stickstoffphysisorption mit einem Quantochrome Nova 2000e Instrument bestimmt. Die Porengrößenverteilungen wurden durch nichtlokale Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) berechnet. Es wurde ein Kohlenstoff Kernel mit einem Gleichgewichtsmodell für Schlitzporen und zylindrische Poren verwendet.

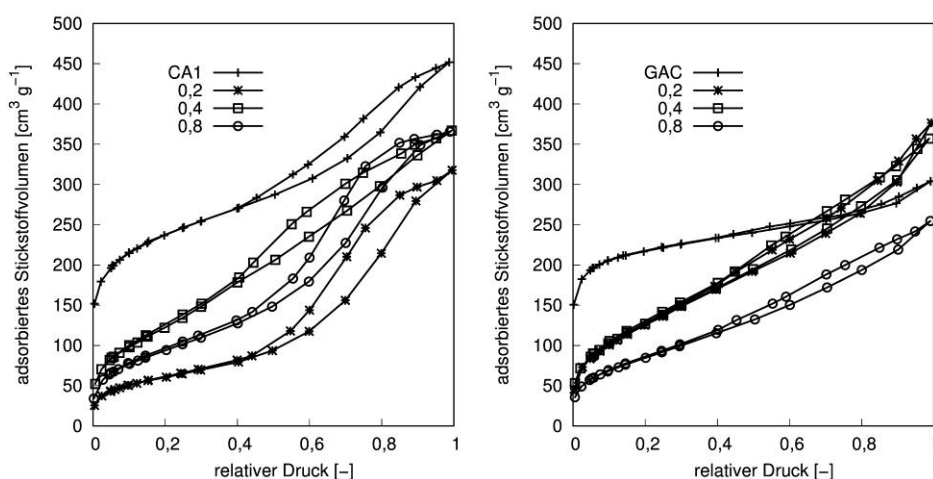


Abbildung 4.5: Isothermen der Stickstoffphysisorption für die Proben in Tabelle 4.1 (links) und Tabelle 4.2 (rechts).

Die Metalldispersion der Katalysatoren wurde durch Wasserstoffpulstitration mit einem Quantochrome ChemBET Pulsar Instrument gemessen. Die Partikelgröße wurde weiterhin mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermittelt. Die Messungen wurden an einem Zeiss LEO 922O (200 kV, Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) Instrument durchgeführt. Die Proben wurden in Chloroform suspendiert und für 5 min mit Ultraschall behandelt. 2 μl der entstandenen Suspension wurden auf einem ELC 200 Kupfergitter mit *Lacey Carbon* Film (Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, USA) aufgebracht und getrocknet.

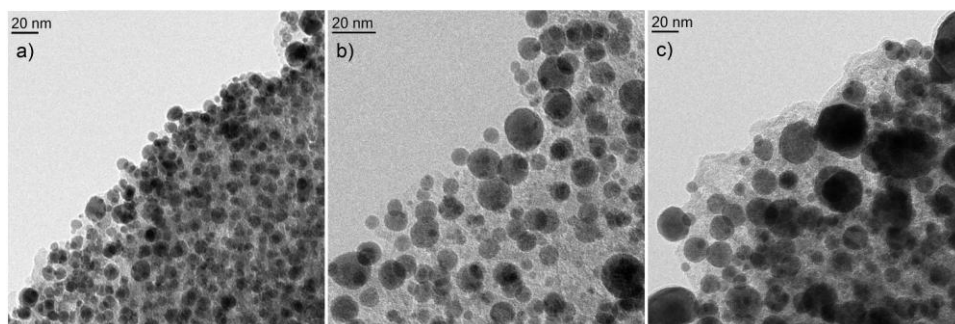


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße für alle mit Pd beladenen SiCN-Proben. a) CA1 0,2; b) CA1 0,4; c) CA1 0,8.

Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) wurde mit einem PANalytical XPert Pro Instrument durchgeführt.

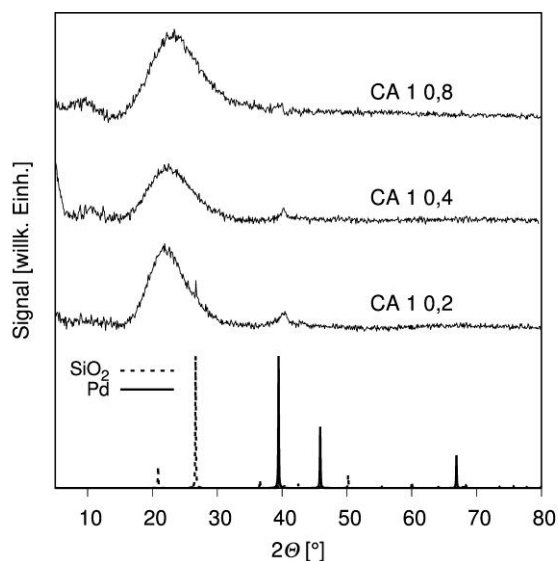


Abbildung 4.7: Pulver-Röntgendiffraktogramme der mit Pd beladenen Katalysatoren.

4.7.5 Quellen

[1] J. Wiedermann, K. Mereiter and K. Kirchner, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, 257, 67-72.

5 Generierung eines hochaktiven Pd-Ce-Al-Oxidkatalysators für die Oxidation von Methan durch Imprägnierung von γ -Al₂O₃ mit einem bimetallicen Pd-Ce-Komplex

Stefan Schwarz^[a], Martin Friedrich^[a], Thomas Lunkenbein^[b] und Rhett Kempe^{*,[a]}

[a] Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Katalysatordesign, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland. E-Mail: kempe@uni-bayreuth.de

[b] Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Deutschland

Eingereicht bei: *ChemCatChem*; Einreichungsnummer cctc.201601505

5.1 Zusammenfassung

Die katalytische Methanoxidation ist eine Schlüsseltechnologie aufgrund des hohen Einflusses von Methan auf den anthropogenen Treibhauseffekt. Diese Reaktion erfordert eine hohe Aktivität und Temperaturstabilität des Katalysators. Es wurde gezeigt, dass ein System aus PdO/CeO₂-Al₂O₃ in dieser Hinsicht geeignet ist. Hier berichten wir über ein hochaktives Pd-Ce-Al-Oxidkatalysatorsystem für die Oxidation von Methan. Der Katalysator ist einfach durch Imprägnierung von kommerziell erhältlichem γ -Al₂O₃ mit einer Acetonitrillösung eines neuartigen bimetallicen Pd-Ce-Komplexes, anschließende Entfernung des Lösungsmittels und kontrollierte Zersetzung des Komplexes zu synthetisieren. Der Schlüssel zur Leistungsfähigkeit des Katalysators scheint die Bildung eines Ce-dotierten Al₂O₃-Trägers zu sein, der 5-6 nm große PdO-Partikel stabilisiert. Die katalytische Aktivität, des durch Imprägnierung mit dem bimetallicen Komplex erhaltenen Materials, ist anderen Präparationsmethoden, ausgehend von den monometallicen Komplexen, überlegen. Wir erwarten, dass die hier eingeführte einfache Katalysatorsynthese für verwandte M-Ce-Al-Oxidkatalysatoren, wobei M ein anderes Übergangsmetall als Palladium ist, anwendbar ist, und dass solche Katalysatoren in der Lage sind neuartige katalytische Aktivitäten zu vermitteln.

5.2 Einleitung

Methan, der Hauptbestandteil von Erdgas, ist ein Nebenprodukt einer Vielzahl technischer Prozesse und ein bedeutender Luftschadstoff. Katalysatoren für die katalytische Verbrennung von Methan müssen hohen Temperaturen über lange Zeiträume unter Beibehaltung hoher Aktivitäten standhalten.^[1] Geträgerte Pd-Katalysatoren zeigen die höchste Niedrigtemperaturaktivität bei der katalytischen Methanoxidation.^[2] In Abhängigkeit von Trägermaterial und Oberflächenmorphologie sind die aktiven Zentren entweder am metallischen Palladium, metallgeträgerten Oberflächenoxiden oder ausgedehnten Metalloxiden lokalisiert.^[3] Ceria (CeO_2) ist aufgrund starker Metall-Träger-Wechselwirkungen, die das Metall in einem hochdispersen Zustand stabilisieren und die katalytische Aktivität in Oxidationsreaktionen erhöhen, ein weit verbreitetes Trägermaterial für Methanverbrennungskatalysatoren.^[4] Gorte, Fornasiero und Mitarbeiter^[5] entwickelten ein Pd- CeO_2 Kern-Schale-System mit herausragender Aktivität in der katalytischen Methanoxidation und einer thermischen Stabilität bis zu 850 °C. Die Wechselwirkungen zwischen CeO_2 und dem Palladiumkern sind für die Stabilisierung der katalytischen Zentren in einem aktiven Oxidationszustand verantwortlich.^[5] Wir haben ein langanhaltendes Interesse an bimetallichen Komplexen, die Metalle der seltenen Erden (SE) und Übergangsmetalle (M) verbinden und ihrer Anwendung in der Katalyse.^[6] Es ist anzunehmen, dass wohldefinierte bimetallichen Pd-Ce-Komplexe hochaktive Methanoxidationskatalysatoren darstellen. Hier berichten wir über einen neuartigen bimetallichen Pd-Ce-Komplex, der für die Synthese von hochaktiven $\text{PdO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren für die Oxidation von Methan geeignet ist (Abbildung 5.1). Der Katalysator ist einfach durch Imprägnierung von kommerziell erhältlichem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Acetonitrillösung des bimetallichen Komplexes herzustellen. Die Struktur des bimetallichen Komplexes wurde dabei hinsichtlich der Löslichkeit in diesem Lösungsmittel optimiert. Abdampfen des Acetonitrils und Zersetzung des Komplexes führten zu einem Ce-dotierten Al_2O_3 -Trägermaterial, welches katalytisch aktive PdO-Partikel mit einer Größe von 5-6 nm stabilisierte. Die Verwendung des monometallischen Pd-Komplexes, der vom selben Ligand wie der bimetalliche Pd-Ce-Komplex stabilisiert ist, in Verbindung mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ceria oder $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ führte zu Katalysatoren mit geringerer Aktivität (Abbildung 5.1). Im Jahr 2014 berichteten Shao-Horn und Mitarbeiter^[7] über die Anwendung von Ce-M bimetallichen Komplexen für die Synthese von Nanoverbundwerkstoffen bestehend aus M-Nanopartikeln und Ceria. Sie erhielten $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-x}$ mit einer hohen Aktivität in der katalytischen Oxidation von

CO im Vergleich zu unsubstituiertem CeO_2 .^[7] Die Anwendung ihrer Methode für die Synthese eines PdO-CeO_2 Katalysators führte zu einem Methanoxidationskatalysator mit einer signifikant geringeren Aktivität im Vergleich zu unserem $\text{PdO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatorsystem.

Diese Arbeit:

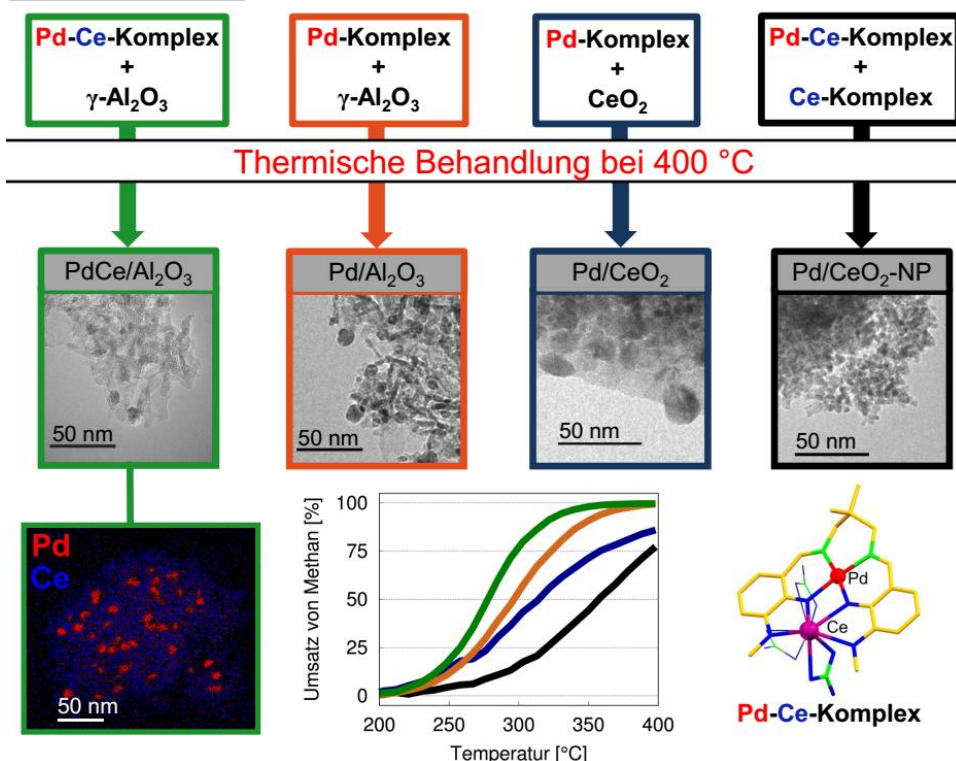
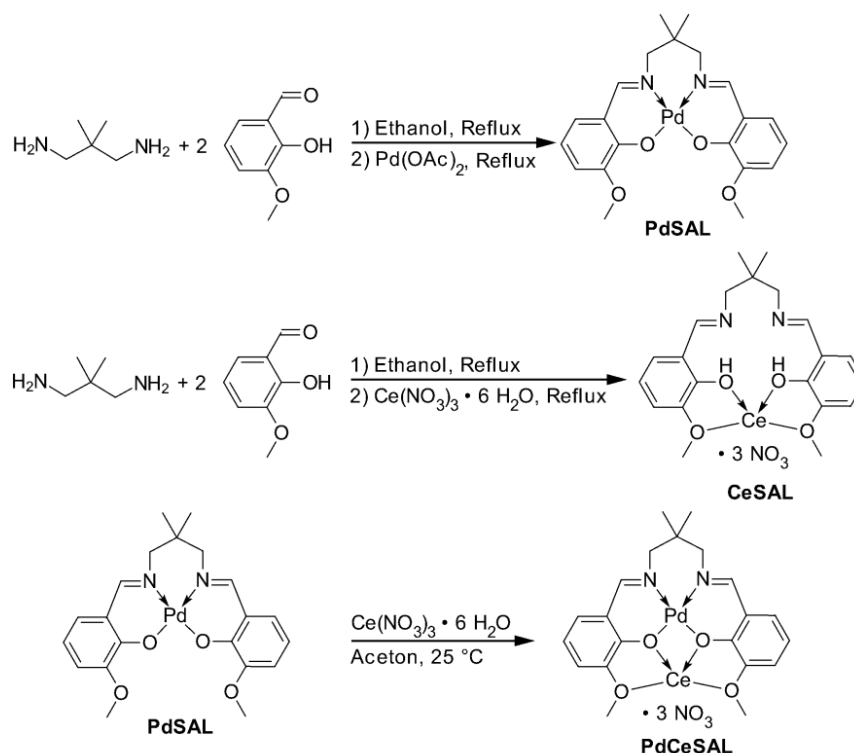


Abbildung 5.1: Übersicht der Katalysatorsysteme, die in dieser Arbeit präpariert wurden. Oben: Präkursoren für die Katalysatorsynthese, insbesondere bi- oder monometallische Salenkomplexe von Pd und Ce und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder CeO_2 als Trägermaterial. Mitte: Transmissionselektronenmikroskopie-aufnahmen der Katalysatoren nach thermischer Behandlung bei 400 °C. Unten, links: Energiedispersive Röntgenspektroskopie von Al_2O_3 , welches mit einem bimetallic Pd-Ce-Komplex imprägniert wurde. Eine Überlagerung der Pd- und Ce-Signale ist dargestellt. Unten, Mitte: Umsatz bei der katalytischen Oxidation von Methan mit den oben gezeigten Katalysatoren (Raumgeschwindigkeit 13900 h^{-1}). Unten, rechts: Molekülstruktur des bimetallic Pd-Ce-Komplexes. Die verwandten monometallischen Pd- und Ce-Komplexe besitzen Fehlstellen des anderen Metalles an den entsprechenden Positionen.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von Liganden des Salen-Typs (**SAL**) wurde durch Kondensation eines Diamins mit zwei Äquivalenten 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (ortho-Vanillin) erreicht. Um mit dem bimetallischen Komplex feste Träger imprägnieren zu können, ist eine leicht lösliche Verbindung, die wohl definierte Kristalle bildet, erwünscht. Eine direkte Möglichkeit die Löslichkeit des Komplexes zu verändern ist die Variation des Diamins. Die Syntheseroute ist in Schema 5.1 dargestellt.



Schema 5.1: Synthese von **PdSAL**, **CeSAL** und **PdCeSAL** mit dem N,N'-Bis(3-methoxysalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-diaminopropan Salen-Typ-Ligand.

Salenbasierte SE-M-Komplexe sind weitreichend beschrieben.^[8] Drei Komplexe des Salen-Typs von Pd und Ce wurden präpariert. Die Gesamtausbeuten und Löslichkeiten für alle Verbindungen sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Löslichkeit wurde in Acetonitril bei Raumtemperatur bestimmt. Zur Erzeugung von Kristallen wurden Acetonitrillösungen der Produkte auf 80 °C erhitzt, langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und einen Tag offen stehen gelassen. 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan wurde aufgrund der guten Löslichkeit und hohen Kristallinität des erhaltenen Komplexes als favorisierten Präkursor ausgewählt.

Detaillierte SyntheseprozEDUREN und Charakterisierung der Komplexe des N,N'-Bis-(3-methoxysalicyliden)-2,2-dimethyl-1,3-diaminopropan-Liganden sind in Abschnitt 5.7.1 beschrieben.

Tabelle 5.1: Ausbeute und Löslichkeit für Salenkomplexe, die von drei Diaminen abgeleitet wurden.

Amin	1,3-Diamino -propan	1,3-Diamino -pentan	2,2-Dimethyl-1,3- -diaminopropan
Ansatz [mmol]	1,2	1,3	2,5
Ausbeute [%]	46	21	86
Löslichkeit [mg ml ⁻¹] ^[a]	< 1	17,6	1,5
Kristallisation	orange Nadeln	keine Kristalle	orange Nadeln

[a] in Acetonitril bei 20 °C

Kommerziell erhältliches γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar, bimodaler Katalysatorträger, Pellets) wurde in Hinblick auf die hohe Aktivität des PdO-CeO₂/Al₂O₃ Systems in der vollständigen Oxidation von Methan als Katalysatorträgermaterial ausgewählt. Die Trägermaterialpellets wurden gemahlen und gesiebt um Partikelgrößen unter 100 μ m zu erhalten. Zunächst wurde der Einfluss unterschiedlicher Imprägnierungstechniken auf die Katalysatoraktivität untersucht. Dazu wurde γ -Al₂O₃ auf drei verschiedene Arten mit **PdCeSAL**-Lösungen behandelt (Tabelle 5.2). Das Trägermaterial wurde mit der entsprechenden Menge **PdCeSAL** und Acetonitril gemischt, um einen Katalysator mit 1 Gew.-% Pd zu erhalten, unter der Annahme, dass der Ligand komplett zersetzt wird, Pd und Ce komplett oxidiert werden und das Alumina bei der Katalysatorbehandlung unverändert bleibt.

Tabelle 5.2: Imprägnierungsmethoden um γ -Al₂O₃ mit einer Beladung von 1 Gew.-% Pd und 1,3 Gew.-% Ce zu erhalten.

Probe	Methode	V [ml g ⁻¹]	T [°C]	t [h]	Entfernung des Lösungsmittels
Pd _{1,0} Ce _{1,3} /Al-M1	1	50	20	24	Filtration
Pd _{1,0} Ce _{1,3} /Al-M2	2	50	20	24	Eindampfen
Pd _{1,0} Ce _{1,3} /Al-M3	3	10	80	2	Eindampfen

Die nach Methode 1 und 2 präparierten Mischungen rührten kontinuierlich, während Mischung 3 für 10 min bei Raumtemperatur rührte, bevor das Lösungsmittel bei 80 °C verdampft wurde. Nach der Imprägnierung erfolgte die Trocknung der Proben bei 80 °C. Die Zersetzung des **PdCeSAL**-Präkursors fand in einem Festbettreaktor statt. Das nachfolgende Verfahren wurde für alle imprägnierten Katalysatorproben angewendet. Das erhaltene Pulver wurde unter Stickstoff (50 ml min^{-1}) von Raumtemperatur auf 300 °C mit einer Heizrate von 2 °C min^{-1} erhitzt. Nach dem Wechsel auf Wasserstoff (50 ml min^{-1}) wurde weiter mit derselben Heizrate auf 400 °C geheizt. Die Probe wurde bei 400 °C für 30 min unter Wasserstofffluss (50 ml min^{-1}) gehalten, 30 min unter Luft (50 ml min^{-1}) oxidiert und erneut unter Wasserstoff (50 ml min^{-1}) reduziert. Die Probe kühlte im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur ab. Zur Oxidation von Methan wurden 50 mg Katalysator mit 500 mg Seesand gemischt, um ein konstantes Katalysatorbettvolumen von 360 μl zu erhalten. Der Reaktor wurde mit 1 Vol.-% Methan, 4 Vol.-% Sauerstoff und 95 Vol.-% Stickstoff und einer Gesamtflussrate von $83,3 \text{ ml min}^{-1}$ gespeist. Die resultierende Raumgeschwindigkeit beträgt 13900 h^{-1} . Der Methanumsatz von 150-500 °C ist in Abbildung 5.2 für alle Proben dargestellt.

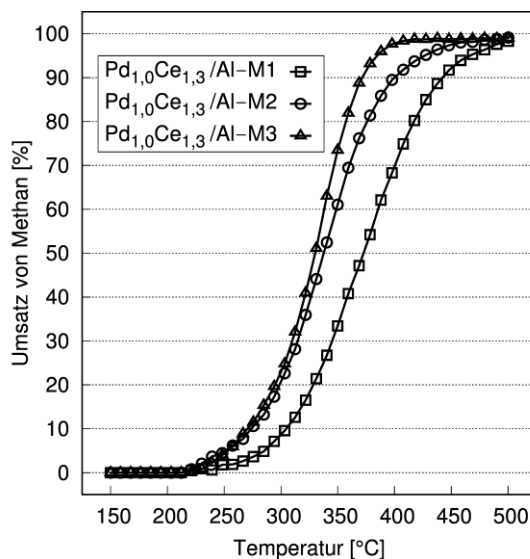


Abbildung 5.2: Methanumsatz für Proben, die durch verschiedene Imprägnierungsmethoden präpariert wurden (siehe Tabelle 5.2). 50 mg Katalysator, 500 mg Sand, $\text{CH}_4\text{:O}_2\text{:N}_2 = 1\text{:}4\text{:}95$ (Vol.-%), Gesamtfluss $83,3 \text{ ml min}^{-1}$, Raumgeschwindigkeit 13900 h^{-1} .

Der Katalysator mit der höchsten Aktivität wurde durch Imprägnierungsmethode 3 erhalten ($\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M3}$). Die Analyseergebnisse der Katalysatoren nach der Anwendung in der Methanoxidation sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR, Abbildung 5.18, Abschnitt 5.7.4.6) weist zwei charakteristische Signale für die Reduktion von PdO im Bereich von 50-150 °C auf.^[9] Die anschließende Wasserstoffpulstitration (Tabelle 5.3) zeigt, dass sich die Wasserstoffaufnahme nach der Reduktion verdoppelt, wenn das zur Imprägnierung benutzte Lösungsmittel komplett verdampft wurde. Die Ergebnisse der Elementaranalyse durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) machen deutlich, dass der Pd-Gehalt in $\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M1}$ im Vergleich zu den anderen Proben wesentlich geringer war, während der Ce-Gehalt in jedem Fall ähnlich bleibt. Im Nassimprägnierungsprozess wurde Ce an die Trägeroberfläche gebunden, während das meiste Pd im Lösungsmittel verblieb und nach der Filtration ausgespült wurde. Die Ergebnisse der Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) für die Proben $\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M2}$ und $\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M3}$ (Abbildung 5.13, Abschnitt 5.7.4.4) zeigen breite Reflexe mit geringer Intensität, die PdO zugeordnet werden können. Die mittlere Größe der PdO-Partikel auf der Oberfläche wurde durch Anwendung der *Scherrer*-Gleichung ermittelt (Tabelle 5.3). Die hohe Elektronendichte von Ce stört die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).^[4b] Das Entfernen des Lösungsmittels bei 80 °C führte zu Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 5,0 nm, während beim langsame Verdampfen bei Raumtemperatur 8,8 nm Partikeln entstanden.

Tabelle 5.3: Charakterisierung der nach verschiedenen Methoden imprägnierten Katalysatoren. Der Pd- und Ce-Gehalt wurden durch ICP-OES ermittelt. Die gesamte Wasserstoffaufnahme wurde durch Wasserstoffpulstitration nach TPR bestimmt. Die PdO-Partikelgröße wurde aus PXRD-Diffraktogrammen durch Anwendung der *Scherrer*-Gleichung bestimmt.

Probe	Pd [Gew.-%]	Ce [Gew.-%]	H ₂ Aufnahme [μmol g ⁻¹]	Mittlere Partikelgröße [nm]
$\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M1}$	0,21	1,18	8	-
$\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M2}$	0,85	1,29	19	8,8
$\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M3}$	0,78	1,20	17	5,0

Die schnelle Entfernung des Lösungsmittels führte zu einer Rekristallisation von **PdCeSAL** auf der Oberfläche des Trägermaterials, ohne dass zuvor Ce aus dem Komplex adsorbiert wurde, wie bei Methode 1 beobachtet. Die Zersetzung des bimetalischen Komplexes führte zu kleineren PdO-Partikeln und einer höheren Aktivität bei der Methanoxidation.

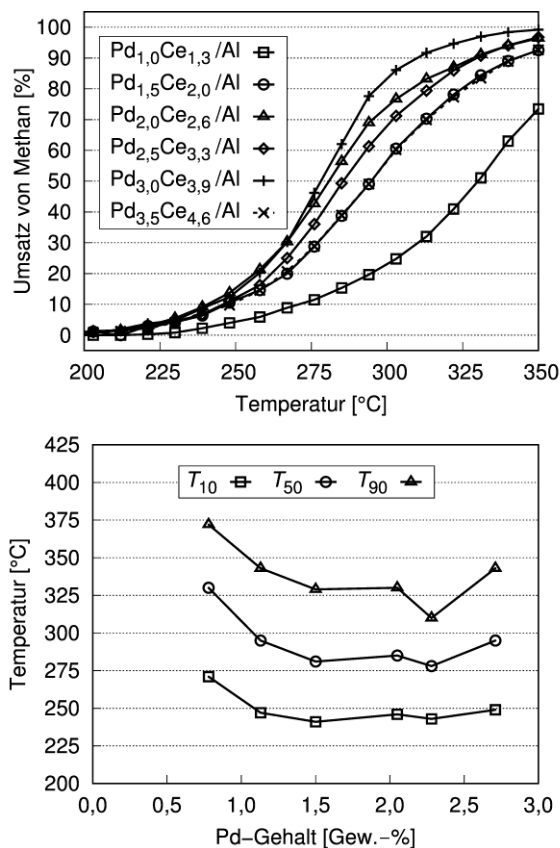


Abbildung 5.3: Oxidation von Methan unter Verwendung von PdO-CeO₂/Al₂O₃ Katalysatoren mit steigender Metallbeladung. Oben: Die Legende zeigt die berechnete Metallbeladung als Pd_{Gew.-%}Ce_{Gew.-%}/Al. Unten: Die Temperatur, die benötigt wird, um 10 % (T_{10}), 50 % (T_{50}) oder 90 % (T_{90}) Umsatz zu erreichen ist gegen die durch ICP-OES bestimmte Pd-Beladung aufgetragen. 50 mg Katalysator, 500 mg Sand, CH₄:O₂:N₂ = 1:4:95 (Vol.-%), Gesamtfluss 83,3 ml min⁻¹, Raumgeschwindigkeit 13900 h⁻¹.

Um die Aktivität des PdO-CeO₂/Al₂O₃ Systems zu erhöhen, wurde die Menge an **PdCeSAL**, welche dem Trägermaterial hinzugefügt wurde, schrittweise bis zu einer theoretischen Pd-Beladung von 3,5 Gew.-% erhöht. Nach der bereits beschriebenen Vorbehandlung des Katalysators wurden 50 mg bei einer Raumzeit von 13900 h⁻¹ verwendet. Die katalytischen Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Aktivität bei der vollständigen Verbrennung

von Methan stieg signifikant durch eine Erhöhung der Pd-Beladung auf mehr als 1 Gew.-%. Die Proben mit 2-3 Gew.-% zeigten eine ähnliche Aktivität bei Umsätzen unterhalb von 50 %. Mit 3 Gew.-% Pd wurde vollständiger Umsatz bei 350 °C erreicht. Eine weitere Erhöhung der Metallbeladung führte zu einer Erniedrigung der katalytischen Aktivität. Die Charakterisierung der Katalysatoren (Tabelle 5.4) zeigt, dass der Pd- und Ce-Gehalt für alle Proben geringer als der berechnete Wert war. Die Abweichung des Pd-Gehaltes stieg mit der Metallbeladung an. Bis zu einer Pd-Beladung von 2,05 Gew.-% stieg die Wasserstoffaufnahme mit dem Metallgehalt. Die Wasserstoffaufnahme sank mit einer weiteren Erhöhung der Beladung. Die durch PXRD-Analyse bestimmte mittlere Partikelgröße (Tabelle 5.4) stieg von 5 nm bei einer Beladung von 0,8-1,5 Gew.-% auf 8,3 nm bei 2,7 Gew.-% Beladung. Die deutlich höhere Partikelgröße und die sinkende Metalloberfläche führten zum Aktivitätsverlust, der für Pd_{3,5}Ce_{4,6}/Al beobachtet wurde. Durch weitere Betrachtung der PXRD-Diffraktogramme (Abbildung 5.4) ist ein wachsender Reflex bei $2\theta = 28^\circ$ für Pd_{3,0}Ce_{3,9}/Al und Pd_{3,5}Ce_{4,6}/Al zu beobachten, der sich CeO₂ zuordnen lässt.

Tabelle 5.4: Charakterisierung von Katalysatoren mit steigender Metallbeladung. Der Pd- und Ce-Gehalt wurden durch ICP-OES ermittelt. Die gesamte Wasserstoffaufnahme wurde durch Wasserstoffpulstitration nach TPR bestimmt. Die PdO-Partikelgröße wurde aus PXRD-Diffraktogrammen durch Anwendung der Scherrer-Gleichung bestimmt.

Probe	Pd [Gew.-%]	Ce [Gew.-%]	H ₂ Aufnahme [μmol g ⁻¹]	Mittlere Partikelgröße [nm]
Pd _{1,0} Ce _{1,3} /Al	0,78	1,20	17	5,0
Pd _{1,5} Ce _{2,0} /Al	1,13	1,61	30	4,8
Pd _{2,0} Ce _{2,6} /Al	1,50	2,17	69	5,1
Pd _{2,5} Ce _{3,3} /Al	2,05	2,81	96	5,7
Pd _{3,0} Ce _{3,9} /Al	2,28	3,30	70	6,2
Pd _{3,5} Ce _{4,6} /Al	2,71	3,76	46	8,3

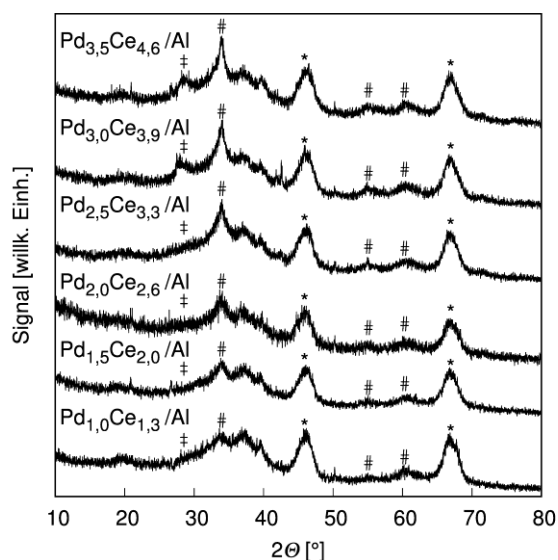


Abbildung 5.4: PXRD-Diffraktogramme von Katalysatorproben mit steigendem Pd- und Ce-Gehalt. Symbole markieren die Position von Referenzreflexen [PdO (#), Al_2O_3 (*), CeO_2 (‡)].

Die Struktur der Katalysatorprobe $\text{Pd}_{2,5}\text{Ce}_{3,3}/\text{Al}$ wurde weiterhin durch hochauflösende TEM und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht.

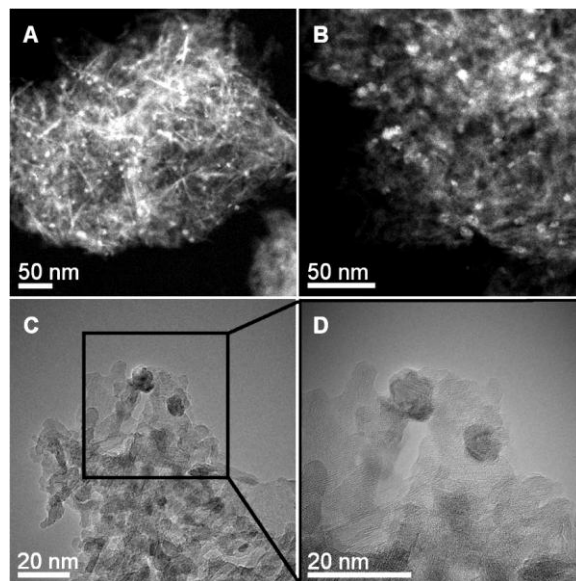


Abbildung 5.5: A, B) HAADF-STEM Aufnahmen von Probe $\text{Pd}_{2,5}\text{Ce}_{3,3}/\text{Al}$ an verschiedenen Positionen. Helle Punkte deuten auf die Gegenwart von kleinen Metallnanopartikel im Aluminanetzwerk hin. Eine mittlere Partikelgröße von 6,0 nm wurde bestimmt. C) Hochauflösende TEM-Aufnahme der im Aluminanetzwerk eingebauten Nanopartikel. D) Vergrößerung von Aufnahme C.

Die *high-angle annular dark-field* (HAADF)-STEM-Aufnahmen (Abbildung 5.5 A, B) einzelner Katalysatoraggregate zeigen dünnen Nadeln, die dem Trägermaterial zugeordnet werden können und Punkte, die Nanopartikeln schwererer Elemente entsprechen. Die mittlere Partikelgröße von 6 nm, die durch Ausmessen der Partikel bestimmt wurde, korreliert gut mit den Ergebnissen der PXRD-Untersuchungen (5,7 nm). Hochauflösende Aufnahmen einzelner Partikel im Netzwerk (Abbildung 5.5 C, D) zeigen die Einbindung der Nanopartikel in das Alumina. Das EDX-Mapping der Probe (Abbildung 5.6) zeigt eine Häufung von Pd an den Positionen der Nanopartikel. Ce ist gleichmäßig im Trägermaterial verteilt und bildet keine segregierten Partikel aus.

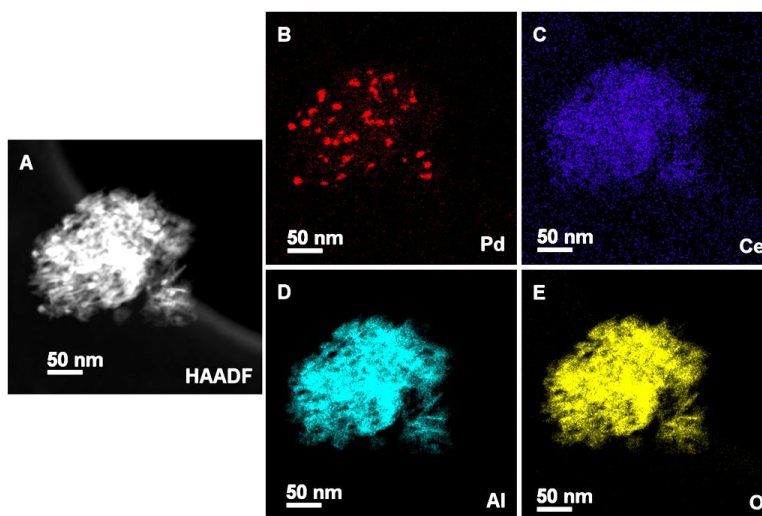


Abbildung 5.6: HAADF-STEM EDX-Aufnahme der Probe $\text{Pd}_{2,5}\text{Ce}_{3,3}/\text{Al}$. A) HAADF-STEM Aufnahme. B-E) EDX-Mapping für Pd, Ce Al und O.

Der Ce-dotierte Al_2O_3 -Träger, der durch die hier entwickelte Imprägnierungsmethode erhalten wurde, lieferte Methanoxidationskatalysatoren mit einer hohen Aktivität. Wir haben CeO_2 geträgerte Katalysatoren hergestellt, um den Einfluss von Ceria als Trägermaterial auf die katalytische Aktivität zu untersuchen. CeO_2 (Jenapharm, Pulver) wurde mit **PdCeSAL** und **PdSAL** imprägniert, um Katalysatoren mit 3 Gew.-% Pd zu erhalten ($\text{Pd}_{3,0}\text{Ce}_{3,9}/\text{Ce}$ und $\text{Pd}_{3,0}/\text{Ce}$). Die Aktivität dieser Katalysatoren war im Vergleich zu $\text{Pd}_{3,0}\text{Ce}_{3,9}/\text{Al}$ gering (Abbildung 5.7, oben). Da das verwendete Ceriapulver eine deutlich geringere spezifische Oberfläche als der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger aufweist (siehe Tabelle 5.8, Abschnitt 5.7.4.5), wurde eine CeO_2 -Probe mit **PdCeSAL** imprägniert um eine Metallbeladung von 0.9 Gew.-% zu erhalten. In Anbetracht der BET-Oberfläche von $69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ weist die Probe eine Pd-Oberflächenbeladung von

0,13 mg m⁻² auf. Das entspricht einer γ -Al₂O₃-Probe mit 3 Gew.-% Pd. Ein Vergleich der katalytischen Aktivität (Abbildung 5.7, unten) zeigt erneut die geringe Leistungsfähigkeit der CeO₂ Probe.

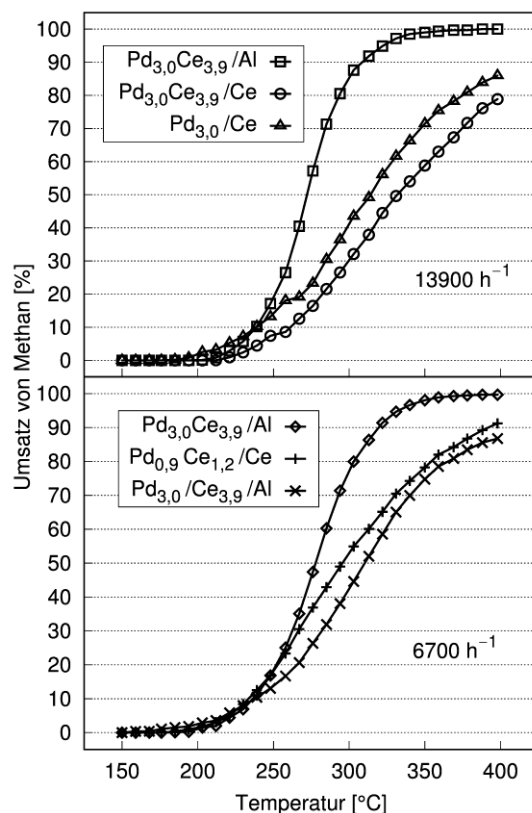


Abbildung 5.7: Oben: Katalytische Aktivität von Pd_{3,0}Ce_{3,9}/Al im Vergleich zu Proben mit CeO₂ als Trägermaterial. 50 mg Katalysator, 500 mg Sand, CH₄:O₂:N₂ = 1:4:95 (Vol.-%), Gesamtfluss 83,3 ml min⁻¹, Raumgeschwindigkeit 13900 h⁻¹. Unten: Vergleich zu Proben mit derselben spezifischen Masse an Pd bezogen auf die BET-Oberfläche. 50 mg Pd_{3,0}Ce_{3,9}/Al, 169 mg Pd_{0,9}Ce_{1,2}/Ce und 50 mg Pd_{3,0}/Ce_{3,9}/Al. CH₄:O₂:N₂ = 2:10:88 (Vol.-%), Gesamtfluss 40 ml min⁻¹, Raumgeschwindigkeit 6700 h⁻¹.

Um die Bedeutung der simultanen Inkorporation von Ce und Pd in das γ -Al₂O₃-Netzwerk zu verdeutlichen, wurde das Trägermaterial zunächst mit 3,9 Gew.-% Ce mittels **CeSAL** beladen und der Präkursor auf die gewöhnlichen Weise zersetzt. Die BET-Oberfläche stieg leicht auf 250 m² g⁻¹ an (siehe Tabelle 5.8, Abschnitt 5.7.4.5). Das PXRD-Diffraktogramm der mit Ce beladenen Probe (Abbildung 5.15, Abschnitt 5.7.4.4) zeigt keine signifikante Veränderung im Vergleich zum unbehandelten Trägermaterial. Nach der Beladung mit **PdSAL** wurden Reflexe des PdO beobachtet. Die TEM-Aufnahmen der Probe zeigen Nanopartikel mit einem mittleren

Durchmesser von 5,8 nm auf der Katalysatoroberfläche (Abbildung 5.25 D, Abschnitt 5.7.4.8). Die katalytische Aktivität war vergleichbar zu imprägniertem Ceria und gering im Vergleich zu mit **PdCeSAL** beladenem γ -Al₂O₃ (Abbildung 5.7, unten). Wie bereits bei der Optimierung der Imprägnierungsmethode gezeigt wurde, führte eine konsekutive Einbringung von Ce und Pd in das Trägermaterial zu einer geringeren katalytischen Aktivität, im Vergleich zur simultanen Beladung durch Zersetzung des bimetalischen Komplexes. Die Imprägnierung von γ -Al₂O₃ mit **PdSAL** um 3 Gew.-% Pd zu erhalten, führte auch zu einer geringeren katalytischen Aktivität im Vergleich zu Pd_{3,0}Ce_{3,9}/Al (Abbildung 5.8, Abschnitt 5.7.3). Die mittlere Partikelgröße von 6,8-7,1 nm ist größer im Vergleich zu Pd_{3,0}Ce_{3,9}/Al (Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Charakterisierung der Katalysatoren aus Abbildung 5.7, Pd_{3,0}/Al und Pd_{1,0}/Ce-NP. Der Pd- und Ce-Gehalt wurden durch ICP-OES ermittelt. Die gesamte Wasserstoffaufnahme wurde durch Wasserstoffpulstitration nach TPR bestimmt. Die PdO-Partikelgröße wurde durch Auszählen von TEM-Aufnahmen und aus PXRD-Diffraktogrammen durch Anwendung der *Scherrer*-Gleichung bestimmt.

Probe	Pd [Gew.-%]	Ce [Gew.-%]	H ₂ Aufnahme [μmol g ⁻¹]	Mittlere Partikelgröße [nm]	
				TEM	PXRD
Pd _{3,0} Ce _{3,9} /Al	2,28	3,30	70	-	6,2
Pd _{3,0} Ce _{3,9} /Ce	2,42	80,7	203	14,2	-
Pd _{3,0} /Ce	2,49	79,3	121	9,8	-
Pd _{0,9} Ce _{1,2} /Ce	0,48	78,1	126	9,1	-
Pd _{3,0} /Ce _{3,9} /Al	2,22	3,26	42	5,8	5,1
Pd _{3,0} /Al	2,57	-	36	7,1	6,8
Pd _{1,0} /Ce-NP	0,96	64,9	578	4,5	-

Um die Vorteile unserer Imprägnierungsmethode zu demonstrieren, sind wir der von Shao-Horn und Mitarbeitern^[7] beschriebenen Syntheseroute gefolgt, um ausgehend von **PdCeSAL** und **CeSAL** Pd_{0,01}Ce_{0,99}O_{2-x} zu erzeugen (Pd_{1,0}/Ce-NP, siehe Abschnitt 5.7.2). 50 mg der synthetisierten Nanopartikel wurden unter den oben beschriebenen Zersetzungsbedingungen vorbehandelt. Die Ergebnisse der Katalyse in Abbildung 5.9 (Abschnitt 5.7.3) zeigen eine geringere Aktivität im Vergleich zu Pd_{1,0}Ce_{1,3}/Al-M3. TPR (Abbildung 5.19, Abschnitt 5.7.4.6) und Wasserstoffpulstitration deuten auf eine hohe Wasserstoffaufnahme aufgrund des hohen Ce-

Gehaltes von 65 % hin (Tabelle 5.5). TEM-Aufnahmen des Katalysators zeigen Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4,5 nm (Abbildung 5.24, Abschnitt 5.7.4.8). Die PXRD-Analyse zeigt nur Reflexe des CeO_2 (Abbildung 5.14, Abschnitt 5.7.4.4). Die BET-Oberfläche von $174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist vergleichbar mit dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger ($223 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Tabelle 5.8, Abschnitt 5.7.4.5). Die hier entwickelte Imprägnierungsmethode führte zu Katalysatoren für die katalytische Oxidation von Methan mit signifikant höherer Aktivität im Vergleich zu Nanopartikeln, die ausgehend von den Komplexen **PdCeSAL** und **CeSAL** synthetisiert wurden.

5.4 Schlussfolgerungen

Wir haben ein neues, hochaktives $\text{PdO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatorsystem für die Methanoxidation vorgestellt. Zuerst wurde die Struktur des bimetallichen Pd-Ce-Komplexes hinsichtlich Löslichkeit und Kristallinität optimiert. Der beste bimetalliche Präkursor ermöglicht die einfache Synthese unseres Katalysatorsystems durch Imprägnierung von kommerziell erhältlichem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Acetonitrillösung des Komplexes, Entfernung des Lösungsmittels und Zersetzung des Komplexes. Der Schlüssel zur Erzeugung leistungsfähiger Katalysatoren scheint die Bildung eines Ce-dotierten Aluminiumoxidträgers zu sein, welcher die katalytisch aktiven PdO-Zentren stabilisiert. Die ausgehend vom bimetallichen Komplex erzeugten Katalysatoren übersteigen die katalytische Aktivität von durch Imprägnierung erhaltenem $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, Pd/CeO_2 und $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Aktivität unseres Katalysatorsystems ist höher, als die von Katalysatoren, basierend auf einer Synthese von Übergangsmetall-dotiertem Ceria, die kürzlich von Shao-Horn und Mitarbeitern beschrieben wurde. Wir erwarten, dass die hier besprochene Syntheseprozedur ausgehend von bimetallichen Komplexen einen einfachen Zugang zu einer Vielzahl von Ce-M-Metalloxidkatalysatoren ermöglicht.

5.5 Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KE 756/21-2) für finanzielle Unterstützung. Weiterhin danken wir Prof. Dr. Robert Schlögl für die Bereitstellung der hochauflösenden TEM-Aufnahmen. S. Schwarz dankt Florian Puchtler für PXRD-Messungen, Birgit Brunner für ICP-OES-Analyse und Thomas Dietel für Kristallstrukturbestimmungen.

5.6 Quellen

- [1] a) T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, 39, 1-37; b) F. F. Tao, J. J. Shan, L. Nguyen, Z. Wang, S. Zhang, L. Zhang, Z. Wu, W. Huang, S. Zeng, P. Hu, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7798.
- [2] a) T. M. Onn, S. Zhang, L. Arroyo-Ramirez, Y.-C. Chung, G. W. Graham, X. Pan, R. J. Gorte, *ACS Catal.* **2015**, 5, 5696-5701; b) R. Gholami, K. J. Smith, *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, 168-169, 156-163; c) A. Setiawan, J. Friggieri, G. Bryant, E. M. Kennedy, B. Z. Dlugogorski, M. Stockenhuber, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 4008-4016.
- [3] J. Nilsson, P.-A. Carlsson, S. Fouladvand, N. M. Martin, J. Gustafson, M. A. Newton, E. Lundgren, H. Grönbeck, M. Skoglundh, *ACS Catal.* **2015**, 5, 2481-2489.
- [4] a) S. Colussi, A. Gayen, M. Farnesi Camellone, M. Boaro, J. Llorca, S. Fabris, A. Trovarelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8481-8484; b) M. Cargnello, V. V. T. Doan-Nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, E. A. Stach, R. J. Gorte, P. Fornasiero, C. B. Murray, *Science* **2013**, 341, 771-773; c) F. Dvorak, M. Farnesi Camellone, A. Tovt, N. D. Tran, F. R. Negreiros, M. Vorokhta, T. Skala, I. Matolinova, J. Myslivecek, V. Matolin, S. Fabris, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10801; d) J. Jones, H. Xiong, A. T. DeLaRiva, E. J. Peterson, H. Pham, S. R. Challa, G. Qi, S. Oh, M. H. Wiebenga, X. I. Pereira Hernández, Y. Wang, A. K. Datye, *Science* **2016**, 353, 150-154.
- [5] M. Cargnello, J. J. Delgado Jaen, J. C. Hernandez Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. J. Calvino Gamez, R. J. Gorte, P. Fornasiero, *Science* **2012**, 337, 713-717.
- [6] a) A. Spannenberg, M. Oberthür, H. Noss, A. Tillack, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2190-2192; b) A. Spannenberg, M. Oberthür, H. Noss, A. Tillack, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2079-2082; c) M. V. Butovskii, O. L. Tok, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6469-6472; d) M. V. Butovskii, C. Döring, V. Bezugly, F. R. Wagner, Y. Grin, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 741-744; e) C. Döring, A.-M. Dietel, M. V. Butovskii, V. Bezugly, F. R. Wagner, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10679-10683; f) M. V. Butovskii, O. L. Tok, V. Bezugly, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7695-7698; g) M. V. Butovskii, B. Oelkers, T. Bauer, J. M. Bakker, V. Bezugly, F. R. Wagner, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2804-2811.
- [7] J. S. Elias, M. Risch, L. Giordano, A. N. Mansour, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17193-17200.
- [8] a) P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Ann.* **1933**, 503, 84-130; b) J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2400-2402.
- [9] H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, W. Shen, J. Wang, *J. Catal.* **2004**, 225, 267-277.

5.7 Experimenteller Teil und weiterführende Informationen

5.7.1 Synthese von Salenkomplexen

5.7.1.1 PdSAL

Zu einer Lösung von 5,0 mmol 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd in 60 ml Ethanol wurden 2,9 mmol 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan bei Raumtemperatur gegeben. Die gelbe Lösung wurde für 1 h unter Rückfluss gerührt. 2,5 mmol Palladium(II)acetat wurden zugefügt und die orange-rote Suspension wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser suspendiert, abfiltriert und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 80 °C): δ = 7,89 (s, 2 H); 6,94-6,85 (m, 4 H); 6,45-6,40 (m, 2 H); 3,81 (s, 6 H); 3,53 (s, 4 H); 1,04 (s, 6 H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 80 °C): δ = 163,12; 156,48; 149,76; 126,25; 119,9; 117,39; 112,99; 66,93; 56,29; 33,07; 22,96 ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ berechnet: C 53,1; N 5,9; H 5,1;
gefunden: C 53,3; N 6,2; H 5,8.

5.7.1.2 PdCeSAL

PdSAL wurde in 20 ml Aceton suspendiert und 1 Äquivalent $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 10 ml Aceton wurde tropfenweise hinzugefügt. Der gelbe Niederschlag wurde für 1 h gerührt und anschließend abfiltriert, mit Aceton gewaschen und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{CeN}_5\text{O}_{13}\text{Pd}$ berechnet: C 36,2; N 10,1; H 3,5;
gefunden: C 36,8; N 9,8; H 3,8.

5.7.1.3 CeSAL

Zu einer Lösung von 5,0 mmol 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd in 60 ml Ethanol wurden 2,9 mmol 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan bei Raumtemperatur gegeben. Die gelbe Lösung wurde für 1 h unter Rückfluss gerührt. 2,5 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden zugefügt und die gelbe Suspension wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{CeN}_5\text{O}_{13}$ berechnet: C 36,2; N 10,1; H 3,5
gefunden: C 36,8; N 9,8; H 3,8.

5.7.2 Synthese von $\text{Pd}_{1,0}/\text{Ce-NP}$

63 mg (0,079 mmol) **PdCeSAL** und 437 mg (0,627 mol) **CeSAL** wurden in 20 ml Oleylamin gelöst und bei 180 °C für 4 h in einem Rundkolben mit Rückflusskühler unter Argonstrom erhitzt. Die abgekühlte braune Lösung wurde mit 160 ml Ethanol gemischt und ein flockiger Niederschlag wurde durch Zentrifugation (2000 min^{-1} für 1 h) gewonnen. Der braune Feststoff wurde erneut in Cyclohexan dispergiert und zentrifugiert (2000 min^{-1} für 10 min). Das überstehende Cyclohexan wurde abdekantiert und in einem Tropftrichter gesammelt. Die Extraktion mit Cyclohexan wurde ein zweites Mal durchgeführt. Das gesammelte Extrakt wurde tropfenweise in eine auf 150 °C geheizte Keramikschale gegeben. Nachdem das gesamte Lösungsmittel verdampft war, wurde das dunkelbraune Rohmaterial unter Umgebungsluft auf 400 °C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. 50 mg eines hellorangenen Pulvers wurden erhalten.

5.7.3 Katalytische Studien

Es wurde ein mittels Rohrofen geheizter Festbettreaktor verwendet. Die Temperaturkalibrierung erfolgte extern am Boden des Katalysatorbettes. Der Katalysator wurde mit kalziniertem Sand (Grüssing) gemischt, um eine konstante Bettmasse von 550 mg und ein konstantes Bettvolumen von 360 μl zu gewährleisten. Der Speisung des Reaktors erfolgte mit Luft (gefilterte Pressluft), Stickstoff (5.0, Rießner-Gase) und Methan (3.5, Rießner-Gase) mittels Massenflussregler (SMART6 GSC, Vögtlin). Es wurden zwei Gasmischungen verwendet, entweder 2 Vol.-% Methan, 10 Vol.-% Sauerstoff und 88 Vol.-% Stickstoff mit einem Gesamtfluss von 40 ml min^{-1} oder 1 Vol.-% Methan, 4 Vol.-% Sauerstoff und 95 Vol.-% Stickstoff mit einem Gesamtfluss von 83,3 ml min^{-1} bei Atmosphärendruck. Der ausgehende Fluss wurde durch angeschlossene Gaschromatographie mit einem Agilent 6890N Gaschromatographen mit einer 30 m GS-CARBONPLOT Säule und einem thermischen Leitfähigkeitsdetektor analysiert. Die einzigen beobachtbaren Produkte waren Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die Katalysatorproben wurden in 10 $^{\circ}\text{C}$ -Schritten geheizt und bei der gewünschten Temperatur für 12 min gehalten, um den Methanumsatz an stationären Punkten zu erhalten.

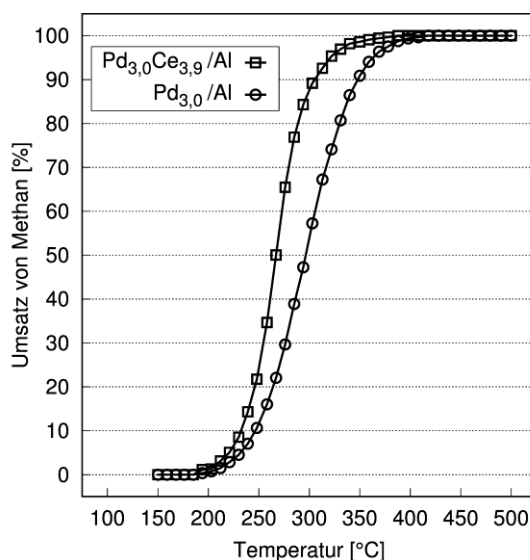


Abbildung 5.8: Methanoxidation mit Pd_{3,0}/Al im Vergleich zu Pd_{3,0}Ce_{3,9}/Al. 50 mg Katalysator, 500 mg Sand, CH₄:O₂:N₂ = 1:4:95 (Vol.-%), Gesamtfluss 83,3 ml min^{-1} , Raumgeschwindigkeit 13900 h^{-1} .

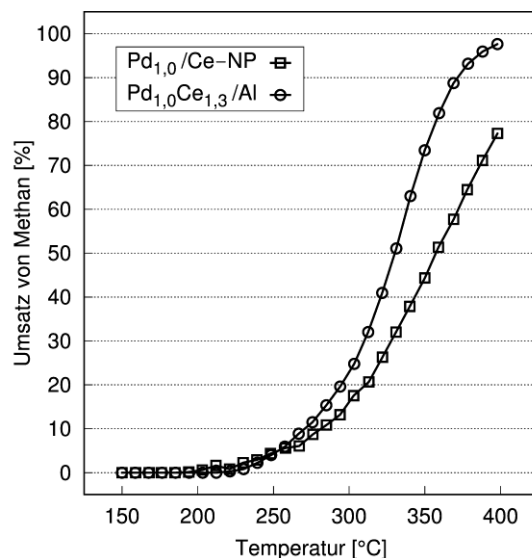


Abbildung 5.9: Methanoxidation mit Pd_{1,0}/Ce-NP im Vergleich zu Pd_{1,0}Ce_{1,3}/Al-M3. 50 mg Katalysator, 500 mg Sand, CH₄:O₂:N₂ = 1:4:95 (Vol.-%), Gesamtfluss 83,3 ml min⁻¹, Raumgeschwindigkeit 13900 h⁻¹.

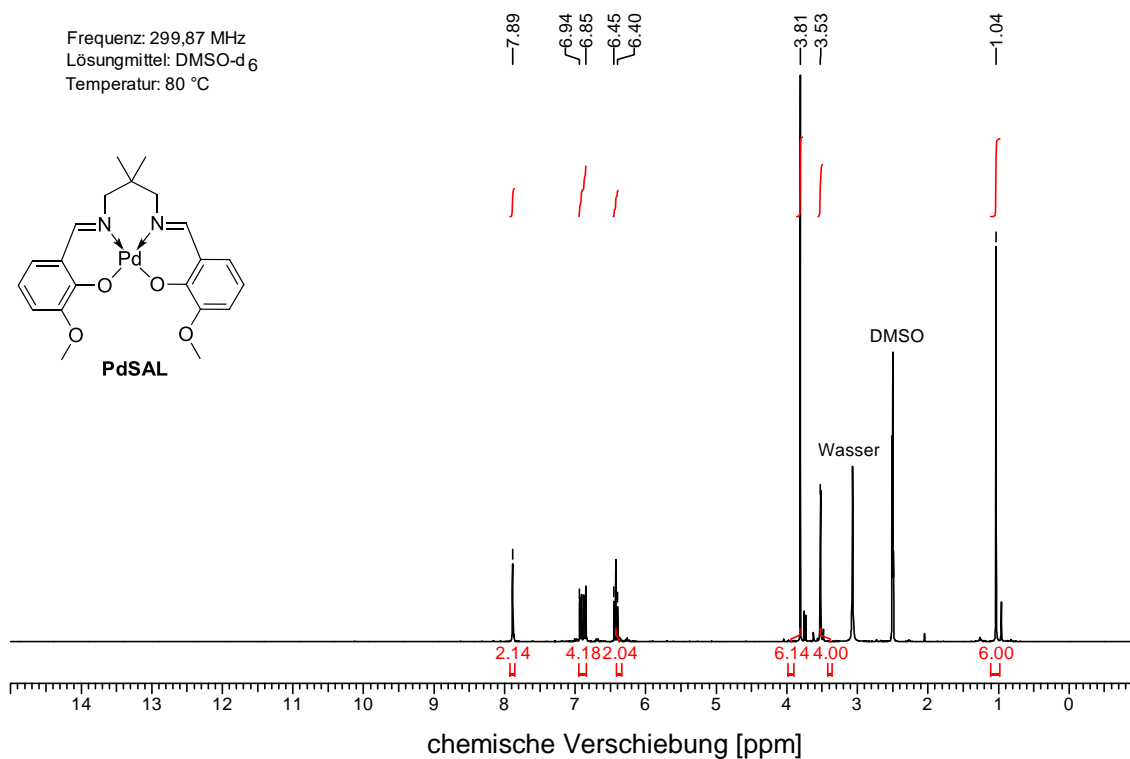
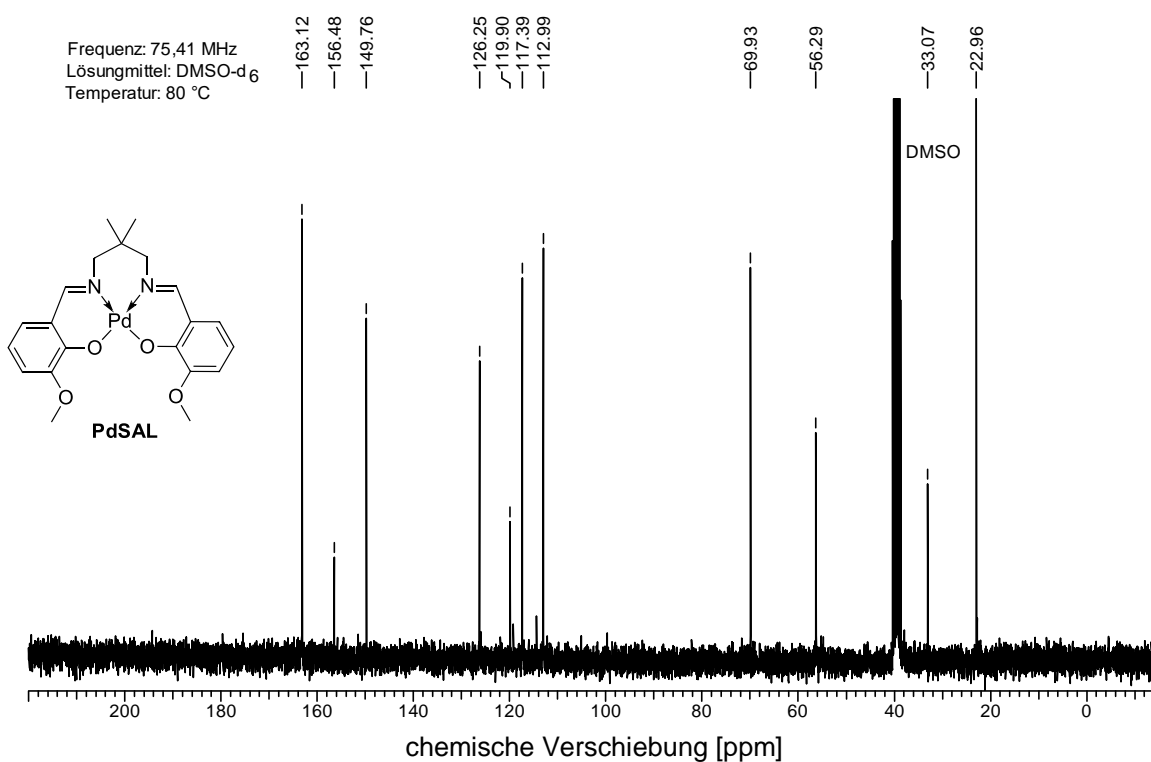
Tabelle 5.6: Charakterisierung der Katalysatoren in Abbildung 5.8. Der Pd- und Ce-Gehalt wurden durch ICP-OES ermittelt. Die gesamte Wasserstoffaufnahme wurde durch Wasserstoffpulstitration nach TPR bestimmt. Die PdO-Partikelgröße wurde durch Auszählen von TEM-Aufnahmen und Anwendung der Scherrer-Gleichung aus PXRD-Diffraktogrammen bestimmt.

Probe	Pd [Gew.-%]	Ce [Gew.-%]	H ₂ Aufnahme [μmol g ⁻¹]	Mittlere Partikelgröße [nm]	
				TEM	PXRD
Pd _{3,0} Ce _{3,9} /Al	2,28	3,30	70	-	6,2
Pd _{3,0} /Al	2,57	-	36	7,1	6,8

5.7.4 Charakterisierung

5.7.4.1 NMR

NMR-Spektren wurden an einem Varian INOVA 300 (300 MHz für ¹H, 75 MHz für ¹³C) Instrument gemessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm relativ zum Restlösungsmittelsignal angegeben (DMSO-d₆: 2,50 ppm (¹H), 39,51 ppm (¹³C)).

Abbildung 5.10: ¹H NMR von **PdSAL** in DMSO-d₆Abbildung 5.11: ¹³C NMR von **PdSAL** in DMSO-d₆.

5.7.4.2 C/H/N Elementaranalyse

Etwa 5 mg der pulverförmigen Probe wurden in eine Zinkkapsel gefüllt und mit einem Elementar Vario EL III Instrument analysiert.

5.7.4.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle der Komplexe für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindampfen einer Acetonitrillösung (2 ml) der Komplexe (20 mg) bei 20 °C erhalten. Röntgenstrukturanalysen wurden an einem STOE-IPDS II Diffraktometer durchgeführt, ausgestattet mit einer monochromatischen Molybdänquelle ($\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$) und einer Oxford Cryostream Tieftemperatureinheit (133 K). Zur Reflexanalyse, Integration, Bestimmung der Einheitszelle, Bestimmung der Raumgruppe und numerischen Absorptionskorrektur wurden X-Area mit X-Red32 und LANA genutzt. Strukturlösung und Strukturverfeinerung wurden mit SIR97^[1], SHELXL-97^[2] oder SHELXL-2014^[2-3] und WinGX^[4] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden mit anisotropischen Verschiebungsparametern verfeinert, bevor alle Wasserstoffatome durch den Berechnungsmodus oder Q-Peaks hinzugefügt wurden. Graphische Ausgaben wurden mit Mercury 3.8^[5] erstellt.

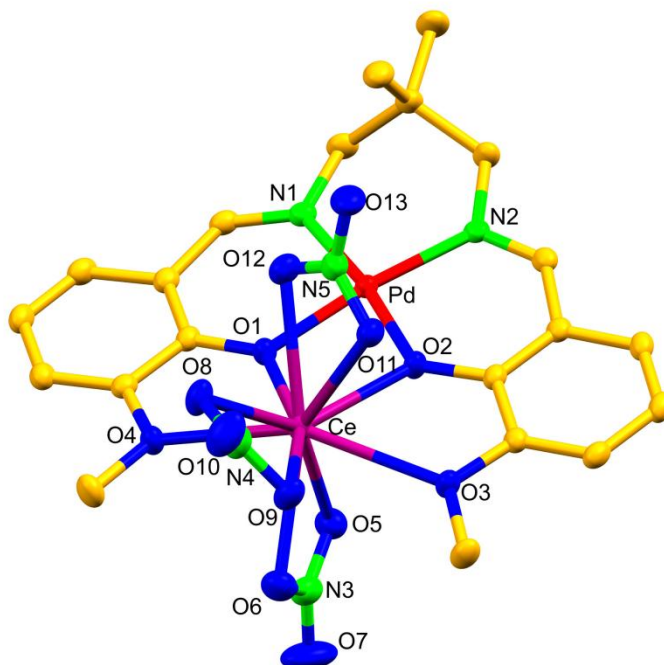


Abbildung 5.12: Molekülstruktur von **PdCeSAL** (Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittel und Wasserstoffatome sind ausgelassen zur besseren Übersicht).

Tabelle 5.7: Kristallographische Daten für **PdCeSAL**.

Empirische Formel	$C_{23}H_{27}CeN_6O_{13}Pd$	
Formelgewicht	842,02 g mol ⁻¹	
Temperatur	133 (2) K	
Wellenlänge	0,71069 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Dimension der Einheitszelle	a = 9,283(5)	$\alpha = 97.168(5)$
	b = 12,914(5)	$\beta = 95.793(5)$
	c = 13,215(5)	$\gamma = 110.901(11)$
Volumen	1450,2(11) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,928 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	2,245 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	830	
Kristallgröße	0,165 x 0,205 x 0,423 mm ³	
θ -Bereich zur Datensammlung	1,575 - 28,545 °	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$	
Verwendete Reflexe	14934	
Unabhängige Reflexe	5596 [<i>R</i> (int) = 0,0176]	
Vollständigkeit zu	98,1 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Min. und max. Transmission	0,754 and 0,849	
<i>Goodness-of-fit</i>	1,054	
Finale <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0176, <i>wR</i> 2 = 0,0456	
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0,0193, <i>wR</i> 2 = 0,0462	
Größter Differenzpeak und tiefstes Loch	0,689 and -0,649 e Å ⁻³	

5.7.4.4 Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD)

Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) wurde mit einem PANalytical XPert Pro Instrument auf Film durchgeführt.

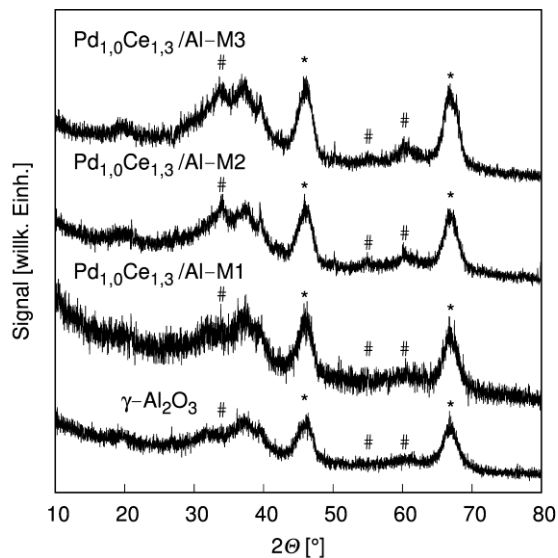


Abbildung 5.13: PXRD-Diffraktogramme von Proben, die nach verschiedenen Methoden imprägniert wurden. Symbole markieren die Position von Referenzreflexen [PdO (#), Al_2O_3 (*)].

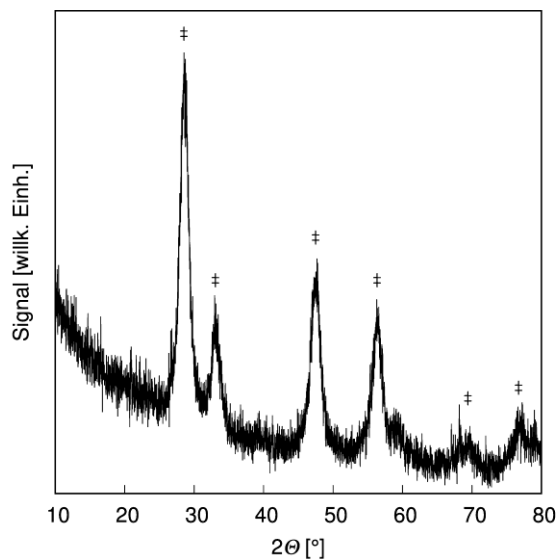


Abbildung 5.14: PXRD-Diffraktogramme von $\text{Pd}_{1,0}/\text{Ce-NP}$. Symbole markieren die Position von Referenzreflexen [CeO_2 (‡)].

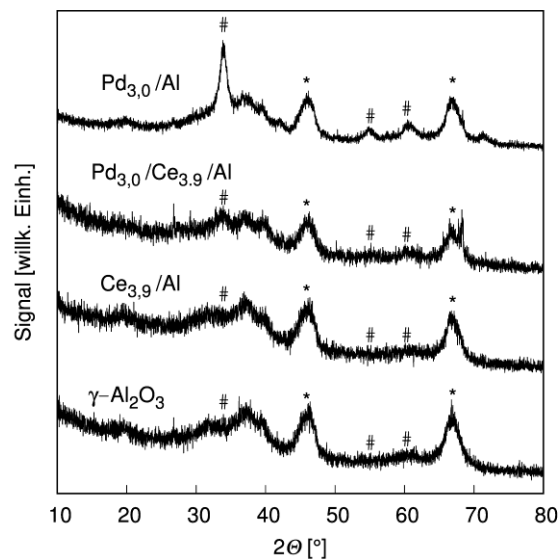


Abbildung 5.15: PXRD-Diffraktogramme von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches zunächst mit **CeSAL** ($\text{Ce}_{3,9}/\text{Al}$) und anschließend mit **PdSAL** beladen wurde ($\text{Pd}_{3,0}/\text{Ce}_{3,9}/\text{Al}$) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, beladen mit **PdSAL** ($\text{Pd}_{3,0}/\text{Al}$). Symbole markieren die Position von Referenzreflexen [PdO (#), Al_2O_3 (*)].

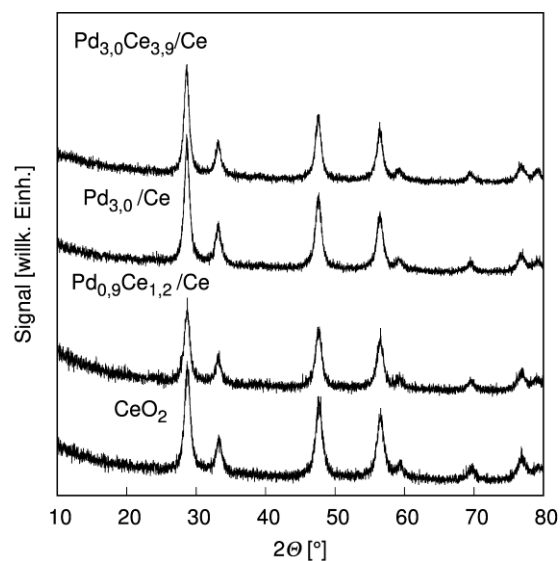


Abbildung 5.16: PXRD-Diffraktogramme von CeO_2 beladen mit **PdSAL** und **PdCeSAL**.

5.7.4.5 Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorption wurde in einem Quantochrome Nova 2000e durchgeführt. 50-100 mg Probe wurden vor der Analyse für 1 h im Vakuum auf 150 °C erhitzt.

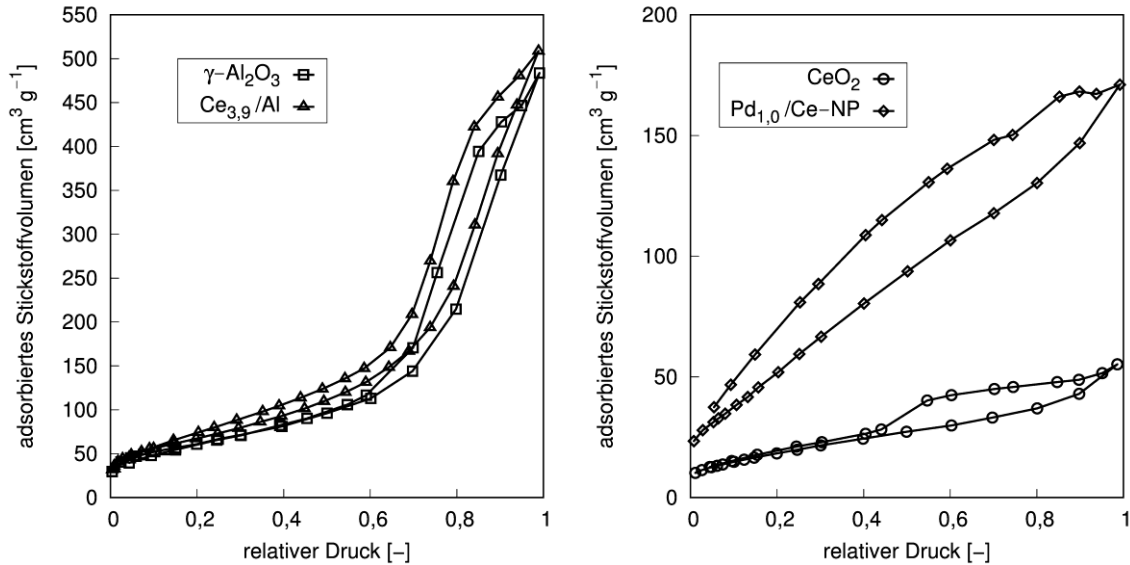


Abbildung 5.17: Links: Stickstoffphysisorptionsisothermen des verwendeten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers vor und nach Imprägnierung mit **CeSAL**. Rechts: CeO_2 -Träger und $\text{Pd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-x}$ -Nanopartikel.

Tabelle 5.8: BET-Oberfläche der Proben aus Abbildung 5.17.

Probe	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	223
$\text{Ce}_{3,9}/\text{Al}$	250
CeO_2	69
$\text{Pd}_{1,0}/\text{Ce-NP}$	174

5.7.4.6 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) und Wasserstoffpulstitration

20-50 mg der zuvor für die katalytische Oxidation von Methan eingesetzten Probe wurden in ein U-Rohr aus Quarz gefüllt und unter Stickstoff (100 ml min^{-1}) für 30 min auf 200°C in einem Quantochrome ChemBET Pulsar erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine TPR-Analyse unter 5 Vol.-% Wasserstoff in 95 Vol.-% Stickstoff von $40\text{-}500^\circ\text{C}$ durchgeführt (100 ml min^{-1} , 5°C min^{-1}). Die Probe wurde bei 500°C für 5 min unter Stickstoff gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Pulstitration wurde unter Stickstoff (100 ml min^{-1}) mit 5 Vol.-% Wasserstoff in 95 Vol.-% Stickstoff als Titrationsgas durchgeführt.

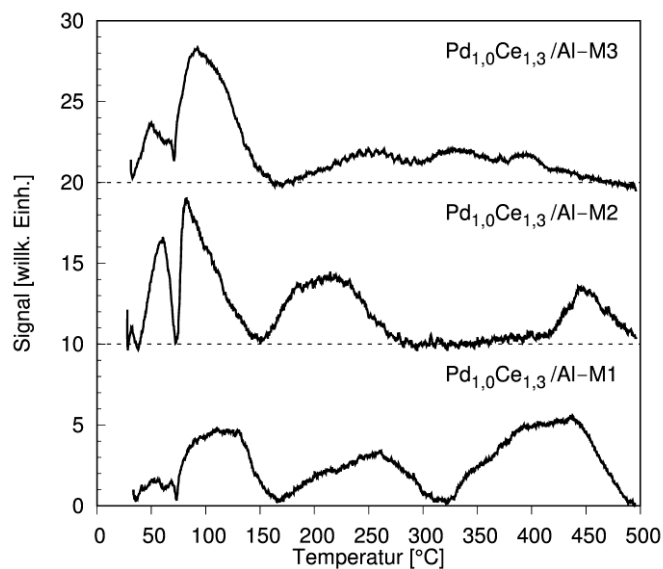


Abbildung 5.18: TPR-Analyse von Proben, die nach verschiedenen Methoden imprägniert wurden. Das Signal wurde auf 30 mg Probe normiert.

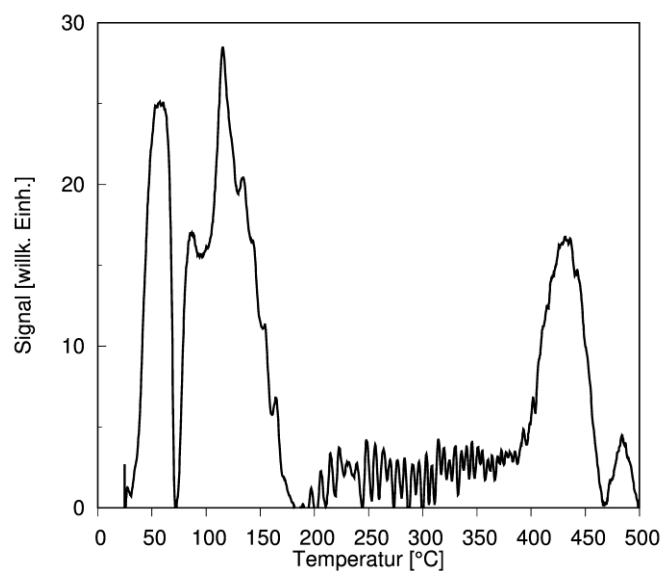


Abbildung 5.19: TPR-Analyse von Pd_{1,0}/Ce-NP. Das Signal wurde auf 30 mg Probe normiert.

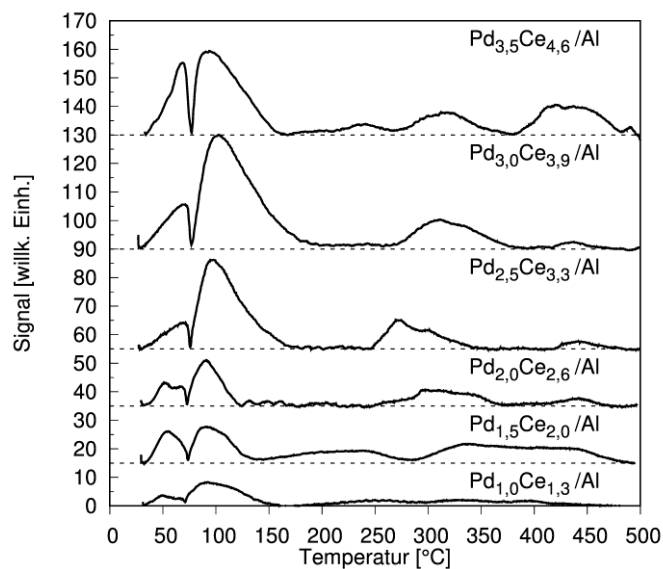


Abbildung 5.20: TPR-Analyse von Katalysatoren mit steigendem Pd-Gehalt. Das Signal wurde auf 30 mg Probe normiert.

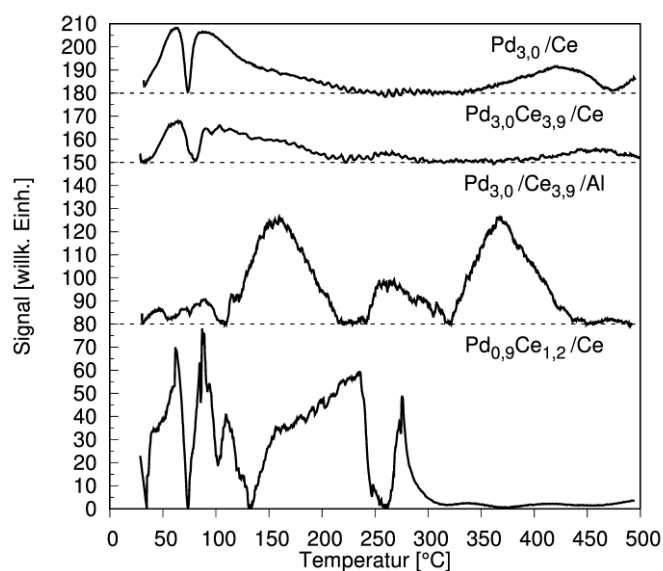


Abbildung 5.21: TPR-Analyse von Katalysatoren, die auf einem CeO_2 -Träger und durch konsequente Imprägnierung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ präpariert wurden. Das Signal wurde auf 30 mg Probe normiert.

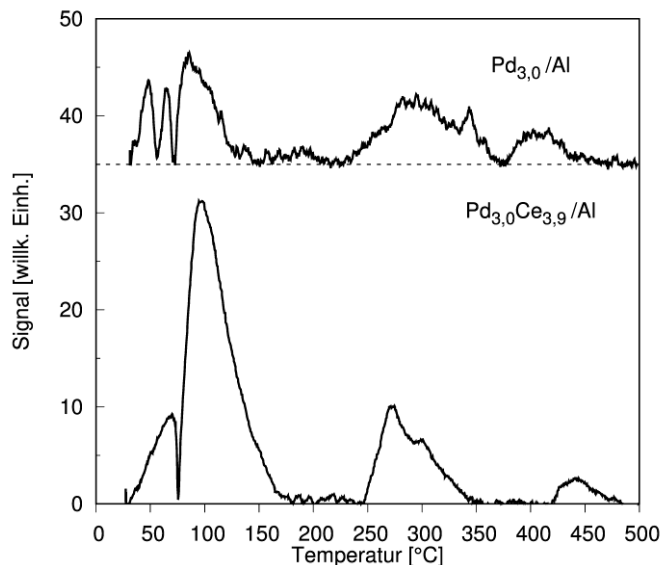


Abbildung 5.22: TPR-Analyse von $\text{Pd}_{3,0}\text{Ce}_{3,9}/\text{Al}$ und $\text{Pd}_{3,0}/\text{Al}$. Das Signal wurde auf 30 mg Probe normiert.

5.7.4.7 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES)

Die Proben wurden vor der Analyse chemisch aufgeschlossen. 10-20 mg wurden in einem Teflonrohr mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure und 3 ml konzentrierter Salzsäure gemischt und in einen mit Teflon beschichteten Autoklaven gegeben, der mit 2 ml konzentrierter Phosphorsäure und 5 ml bidestilliertem Wasser gefüllt war. Die Proben wurden in einer Milestone MLS 1200 Mega Mikrowelle für 8 min bei 200 W, 300 W und 600 W erhitzt. Zwischen jeder Phase ruhten die Proben 5 min. Je etwa 100 mg einer Yttrium-haltigen Standardlösung (Roth, 10.000 mg l^{-1} in 3 % HNO_3) wurden zu den erhaltenen klaren Lösungen gegeben und mit bidestilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. 1 ml der erhaltenen Lösung wurde erneut mit bidestilliertem Wasser auf 15 ml verdünnt. Die ICP-OES-Analyse wurde an einem Perkin Elmer Optima 5300DV Instrument durchgeführt.

5.7.4.8 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Messungen wurden mit einem Zeiss LEO 922O (200 kV, Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) durchgeführt. Die Proben wurden in Chloroform suspendiert und für 5 min mit Ultraschall behandelt. 2 μl der Suspension wurden auf einem ELC 200 Kupfergitter mit *Lacey Carbon* Film (Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, USA) aufgebracht und getrocknet. Weitere TEM und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Messungen wurden an einem FEI Thalos mit einer Beschleunigungsspannung von

200 kV durchgeführt. Die Proben wurde auf einem *Lacey Carbon* beschichteten Cu TEM-Gitter durch Auftropfen mit Chloroform abgeschieden.

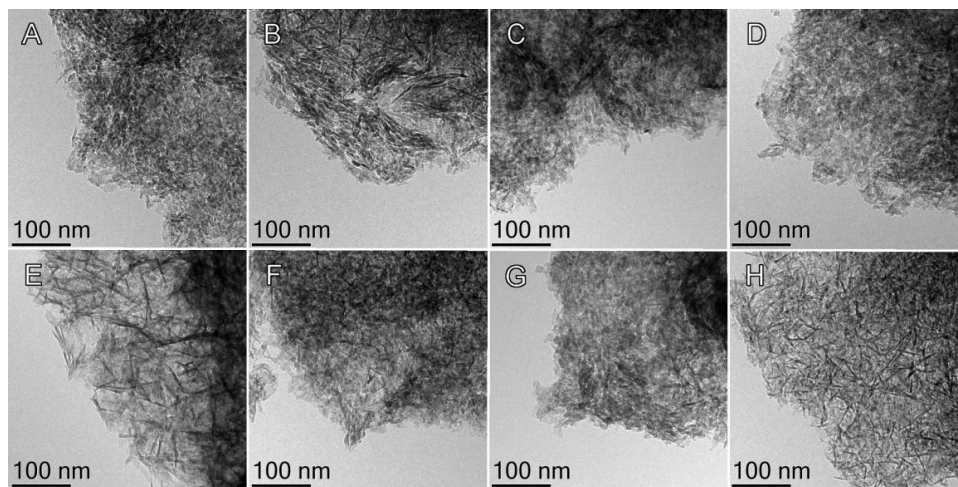


Abbildung 5.23: TEM-Aufnahmen von: A) $\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M1}$; B) $\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M2}$; C) $\text{Pd}_{1,0}\text{Ce}_{1,3}/\text{Al-M3}$; D) $\text{Pd}_{1,5}\text{Ce}_{2,0}/\text{Al}$; E) $\text{Pd}_{2,0}\text{Ce}_{2,6}/\text{Al}$; F) $\text{Pd}_{2,5}\text{Ce}_{3,3}/\text{Al}$; G) $\text{Pd}_{3,0}\text{Ce}_{3,9}/\text{Al}$; H) $\text{Pd}_{3,5}\text{Ce}_{4,6}/\text{Al}$.

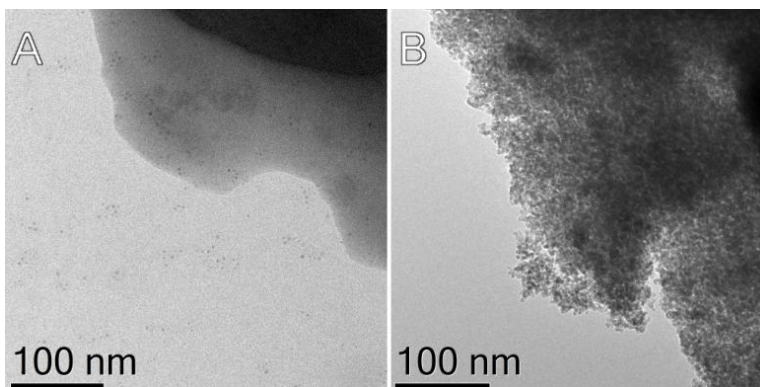


Abbildung 5.24: TEM-Aufnahmen von $\text{Pd}_{1,0}/\text{Ce-NP}$. A) Vor Kalzination und B) nach Anwendung in der katalytischen Oxidation von Methan.

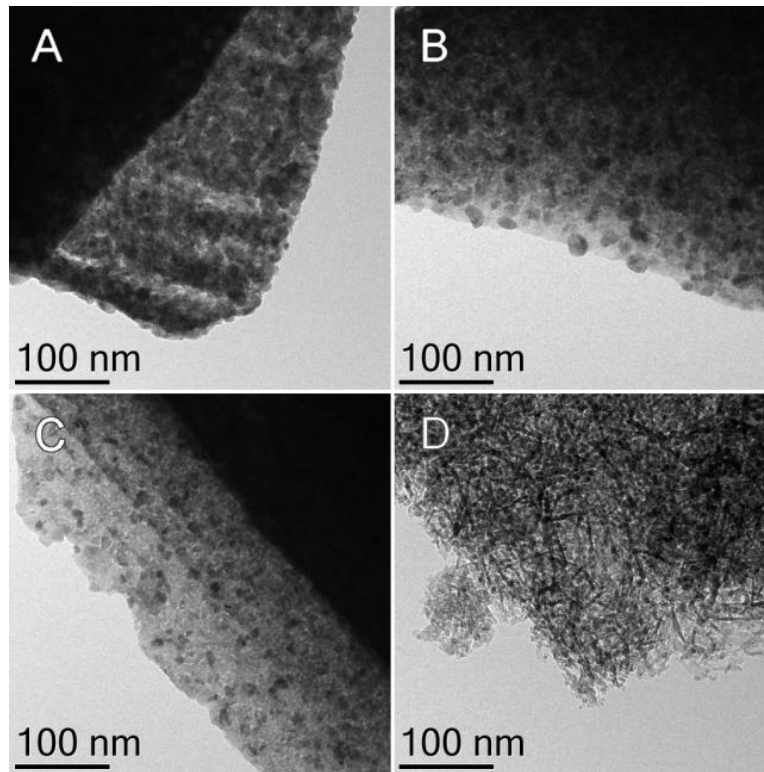


Abbildung 5.25: TEM-Aufnahmen von A) $\text{Pd}_{3,0}\text{Ce}_{3,9}/\text{Ce}$; B) $\text{Pd}_{3,0}/\text{Ce}$; C) $\text{Pd}_{0,9}\text{Ce}_{1,2}/\text{Ce}$; D) $\text{Pd}_{3,0}/\text{Ce}_{3,9}/\text{Al}$.

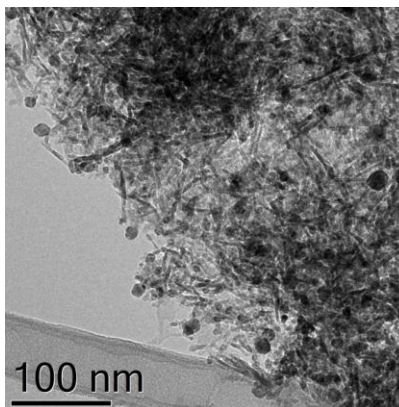


Abbildung 5.26: TEM-Aufnahme von $\text{Pd}_{3,0}/\text{Al}$ nach der Katalyse.

5.7.5 Quellen

- [1] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacobazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115-119.
- [2] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
- [3] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3-8.
- [4] L. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849-854.
- [5] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466-470.

6 Generierung eines NiO-CeO₂/Al₂O₃ Systems für die katalytische Oxidation von Methan durch Imprägnierung von γ -Al₂O₃ mit einem bimetallic Ni-Ce-Komplex

Stefan Schwarz^[a], Martin Friedrich^[a], Andreas Verch^[b], Niels de Jonge^[b] und Rhett Kempe^{*,[a]}

[a] Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Katalysatordesign, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland. E-Mail: kempe@uni-bayreuth.de

[b] Querschnittsfeld Innovative Elektronenmikroskopie, INM Leibniz Institute for New Materials, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Deutschland

6.1 Zusammenfassung

Die katalytische Verbrennung von Methan ist ein führendes Themenfeld in der heterogenen Katalyse aufgrund der ökologischen Notwendigkeit Kohlenwasserstoffe aus Abgasen von Motoren und Kraftwerken zu entfernen. Die Anwendung von unedlen Metallen ist ein probates Mittel um die Kosten des verwendeten Katalysators zu reduzieren und die thermische Stabilität des Materials zu erhöhen. Wir präsentieren im Folgenden einen neuen NiO-CeO₂/Al₂O₃ Katalysator für die katalytische Oxidation von Methan. Durch Imprägnierung eines γ -Al₂O₃-Trägermaterials mit einem bimetallic Ni-Ce-Komplex und thermische Zersetzung des Präkursors haben wir einen Alumina geträgerten NiO-CeO₂ Mischkristall erhalten. Dieser zeigte die höchste Aktivität in der katalytischen Verbrennung von Methan im Vergleich zu ähnlichen Systemen. Die hohe Aktivität ist das Ergebnis von starken NiO-CeO₂-Wechselwirkungen.

6.2 Einleitung

Die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist ein Forschungsfeld von hohem Interesse aufgrund des wachsenden Bewusstseins für die Verschmutzung, die von fossilen Brennstoffen hervorgerufen wird.^[1] Insbesondere die Oxidation von Methan stellt aufgrund der notwendigen Temperaturstabilität bis zu 1300 °C hohe Ansprüche an Katalysatoren.^[2] In vorangehenden Arbeiten haben wir die Vielzahl an katalytischen Systemen für diese Reaktion zusammengefasst.^[3] Auf Pd oder Pt basierende Edelmetallkatalysatoren leiden im Allgemeinen

unter Zersetzungserscheinungen bei Temperaturen über 800 °C.^[1] Eine bemerkenswerte Ausnahme war das von Gorte, Fornasiero und Mitarbeitern^[4] vorgestellte Pd-CeO₂ Kern-Schale-System mit einer sehr guten Aktivität in der katalytischen Oxidation von Methan und thermischen Stabilität bis zu 850 °C. Zur Senkung der Kosten und zur Erhöhung der Hochtemperaturstabilität der Katalysatoren wird die Verwendung von Oxiden der unedlen Metalle angestrebt. Studien von Hofer und Mitarbeitern^[5], die bereits 1961 durchgeführt wurden, zeigten, dass die Aktivität von α -Al₂O₃ geträgerten Metallen in der Reihenfolge Pt, Pd, Cr, Mn, Cu, Ce, Co, Fe, Ni, Ag abnimmt. Mn basierte Katalysatoren wurden hauptsächlich in der Form von Mischoxiden, beispielsweise mit Co^[6] oder Ni^[7], angewandt. Ein Cu/ γ -Al₂O₃ System wurde kürzlich von Guo und Mitarbeitern^[8] publiziert. Co₃O₄, entweder ungeträgert^[9], auf CeO₂^[9] oder Al₂O₃^[10] ist ein aktiver Katalysator für die Oxidation von Methan. Auch über die Anwendung von α -Fe₂O₃ wurde berichtet.^[11] Die Gruppe um Wang^[12] verwendete NiO-Nanoplättchen für die vollständige Oxidation von Methan. Zhen, Hu und Mitarbeiter^[2] berichteten über einen NiCo₂O₄ Spinell, der in der Lage war, zwischen 350-500 °C Methan vollständig zu oxidieren. Giorgio und Mitarbeiter^[13] publizierten 2007 ein NiO/CeO₂ System, das eine höhere Aktivität im Vergleich zum analogen NiO/ZrO₂ aufgrund der Sauerstoffspeicherkapazität des Cerias aufwies. Stach, Gorte, Fornasiero, Murray und Mitarbeiter^[14] beobachteten starke Wechselwirkungen zwischen Ni und CeO₂, die mit den Wechselwirkungen zwischen Ceria und Pd oder Pt vergleichbar waren. Allerdings ist uns kein weiteres NiO/CeO₂ System für die katalytische Oxidation von Methan bekannt.

Wir stellen einen NiO-CeO₂/Al₂O₃ Katalysator mit der höchsten Aktivität vor, die in der katalytischen Oxidation von Methan für ein NiO oder NiO/CeO₂ System bisher veröffentlicht wurde. Der Katalysator wurde durch eine erst kürzlich von unserer Gruppe entwickelte Methode hergestellt.^[3b] Dabei wird kommerziell erhältliches γ -Al₂O₃ mit einer Lösung eines bimetallischen Ni-Ce-Komplexes imprägniert (Abbildung 6.1, A). Durch Zersetzung des Präkursors bei 400 °C entsteht ein auf Al₂O₃ geträgerter Mischkristall aus NiO-CeO₂ (Abbildung 6.1, B). Die hohen beobachteten Aktivitäten sind das Ergebnis starker NiO-CeO₂-Wechselwirkungen, die zu mehr reduzierbaren Metallspezies an der Katalysatoroberfläche führen. Im Vergleich zu ähnliche Katalysatorsystemen, die von Wang und Mitarbeiter^[12] und Giorgio und Mitarbeiter^[13] publiziert wurden, war es möglich, eine höhere Aktivität bei

geringerer Ni und Ce Beladung zu erreichen und vollständiger Umsatz von Methan wurde bei 500 °C erhalten (Abbildung 6.1, C).

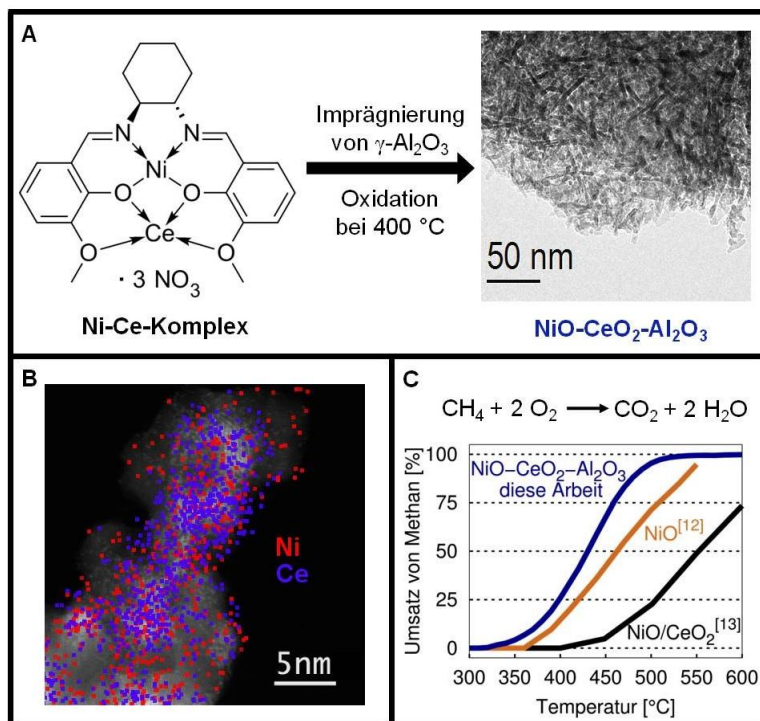
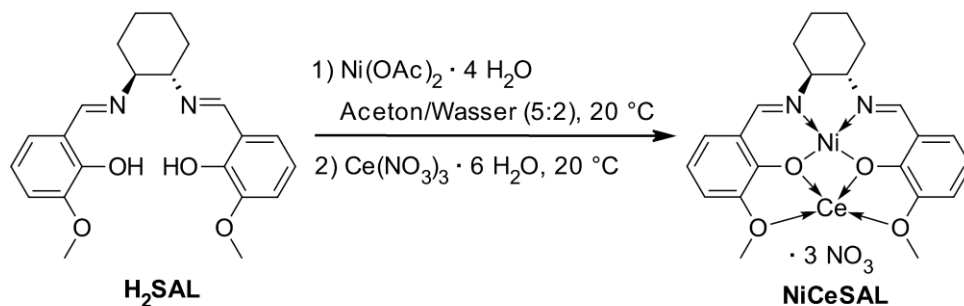


Abbildung 6.1: A) Herstellung eines NiO-CeO₂-Al₂O₃ Katalysators ausgehend von einem bimetallichen Ni-Ce-Komplex. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahme (rechts) zeigt die Struktur des Al₂O₃-Trägers nach thermischer Zersetzung des bimetallichen Komplexes. B) Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) des erhaltenen Katalysators. Eine Überlagerung der Ni- und Ce-Signale ist dargestellt. C) Umsatz in der katalytischen Oxidation von Methan mit dem erhaltenen Katalysator (200 mg Katalysator, 2 % CH₄, 21 % O₂, 50 ml min⁻¹ 3,6 % Ni) im Vergleich zum NiO-Nanoplättchenkatalysator von Wang und Mitarbeitern^[12] (25 mg Katalysator, 1 % CH₄, 22 % O₂, 30 ml min⁻¹ 78,6 % Ni) und NiO/CeO₂ von Giorgio und Mitarbeitern^[13] (100 mg Katalysator, 1 % CH₄, 9 % O₂, 25 ml min⁻¹ 5,0 % Ni).

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Ein bimetallicher Ni-Ce-Komplex wurde nach einer zuvor veröffentlichten Methode hergestellt.^[3b, 15] Der N,N'-Bis(3-methoxysalicyliden)-1,2-diaminocyclohexan Ligand (**H₂SAL**) wurde durch Kondensation von 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd mit *trans*-1,2-Diaminocyclohexan erhalten. In einer Eintopfreaktion entstand durch die Zugabe von Nickel(II)acetat der monometallische **NiSAL**-Komplex und durch anschließende Zugabe von

Cer(III)nitrat der bimetallische **NiCeSAL**-Komplex (siehe Schema 6.1). Detaillierte SyntheseprozEDUREN sind in Abschnitt 6.7.1 beschreiben.



Schema 6.1: Synthese von **NiCeSAL** aus dem N,N'-Bis(3-methoxysalicylidene)-1,2-diaminocyclohexan Salen-Typ-Ligand (**H₂SAL**).

Um Katalysatoren für die katalytische Methanoxidation zu erhalten, wurde eine von unserer Gruppe kürzlich entwickelten Imprägniermethode angewandt.^[3b] **NiCeSAL** oder **NiSAL** wurden mit kommerziell erhältlichem γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar) oder CeO₂ (Jenapharm) in 10 ml Acetonitril pro 1 g Trägermaterial gemischt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels bei 90 °C in einem Ölbad. Die imprägnierten Proben wurden in einen Festbettreaktor überführt. Sie wurden unter Stickstoff (50 ml min⁻¹) von Raumtemperatur auf 300 °C mit einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ erhitzt. Nach Wechsel auf Wasserstoff (50 ml min⁻¹) wurde weiter mit derselben Heizrate auf 400 °C geheizt. Die Proben verblieben bei 400 °C für 30 min unter Wasserstofffluss (50 ml min⁻¹), wurden 30 min unter Luft (50 ml min⁻¹) oxidiert und danach im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Oxidation von Methan wurden entweder 200 mg Katalysator mit 800 mg Seesand oder 100 mg Katalysator mit 500 mg Seesand gemischt, um konstante Katalysatorbettvolumina von 800 μ l oder 460 μ l zu erhalten. Die Speisung des Reaktors erfolgte mit 2 Vol.-% Methan in Luft mit einer Gesamtflussrate von 50 ml min⁻¹. Die resultierenden Raumgeschwindigkeiten betragen 3750 h⁻¹ und 6522 h⁻¹.

Ein Screening der Katalysatorbeladung zeigte die höchste Aktivität für einen bimetallischen Katalysator mit einer theoretischen Nickelbeladung von 3,6 Gew.-%, einer theoretischen Cerbeladung von 8,5 Gew.-% und einem Ni-Ce-Atomverhältnis von 1:1. Detaillierte Screeningergebnisse sind in Abschnitt 6.7.2 dargestellt. Die Berechnung der Zusammensetzung für jede Probe ist in Tabelle 6.1 (Abschnitt 6.7.2) angegeben.

Die katalytischen Ergebnisse für ausgewählte Proben sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Imprägnierung von Al₂O₃ mit dem bimetallicen Komplex **NiCeSAL** (Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al) erhöhte die katalytische Aktivität drastisch im Vergleich zu einer Probe, die mit **NiSAL** imprägniert wurde (Ni_{3,9}/Al). Bei einer Raumgeschwindigkeit von 3750 h⁻¹ wurde vollständiger Methanumsatz bei 500 °C erreicht (Abbildung 6.2, oben). Im Vergleich zu mit **NiSAL** imprägniertem CeO₂ (Ni_{3,9}/Ce) wurden ähnliche Aktivitäten unterhalb von 450 °C beobachtet. Bei höheren Temperaturen erreicht der mit dem bimetallicen Ni-Ce-Komplex imprägnierte Aluminaträger höhere Umsätze. Die katalytische Aktivität von unbehandeltem CeO₂ ist gering im Vergleich zu den Ni enthaltenden Systemen (Abbildung 6.2, unten).

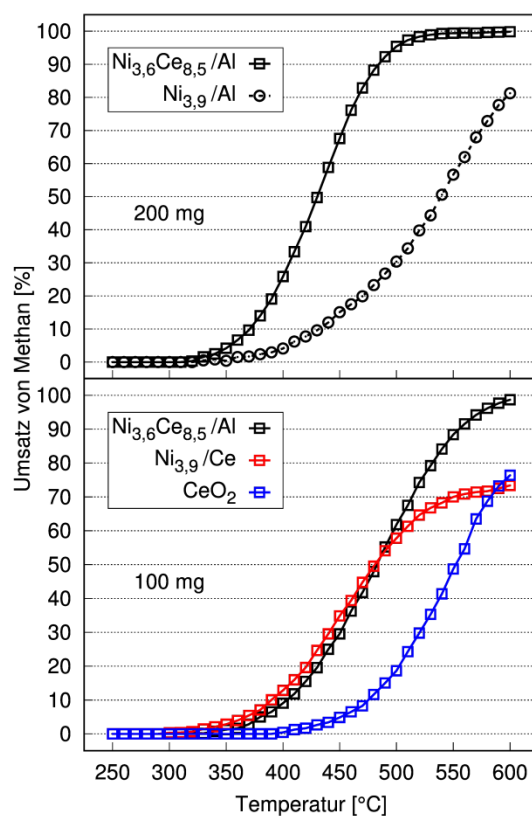


Abbildung 6.2: Katalytische Methanoxidation mit Katalysatoren, die durch Imprägnierung eines festen Trägermaterials mit **NiCeSAL** oder **NiSAL** hergestellt wurden. 2 Vol.-% CH₄ in Luft, Gesamtfluss 50 ml min⁻¹. Oben: 200 mg Katalysator mit 800 mg Seesand, Raumgeschwindigkeit 3750 h⁻¹. Unten: 100 mg Katalysator mit 500 mg Seesand, Raumgeschwindigkeit 6522 h⁻¹.

Eine Analyse der Katalysatoren durch temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) wurde nach ihrer Anwendung in der Methanoxidation durchgeführt (Abbildung 6.3). Alle Proben zeigten

Signale zwischen 300-400 °C, welche Nickeloxid zugeordnet werden können (siehe Abbildung 6.12, Abschnitt 6.7.3.5). Ein Vergleich zwischen Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al und Ni_{3,9}/Al zeigt ein signifikant schwächeres Signal für die Ce-freie Probe, welches zu höheren Temperaturen verschoben ist. Das Einbringen von Ce führt zu einer Erhöhung der Anzahl reduzierbarer Oberflächengruppen und die zur Reduktion erforderliche Temperatur wird gesenkt. Das veränderte Redoxverhalten des Nickels erleichtert möglicherweise die katalytische Oxidation. Die Probe Ni_{3,9}/Ce zeigt ein noch größeres Reduktionssignal. Die Anwesenheit von Ce scheint das Redoxverhalten von NiO stark zu beeinflussen.

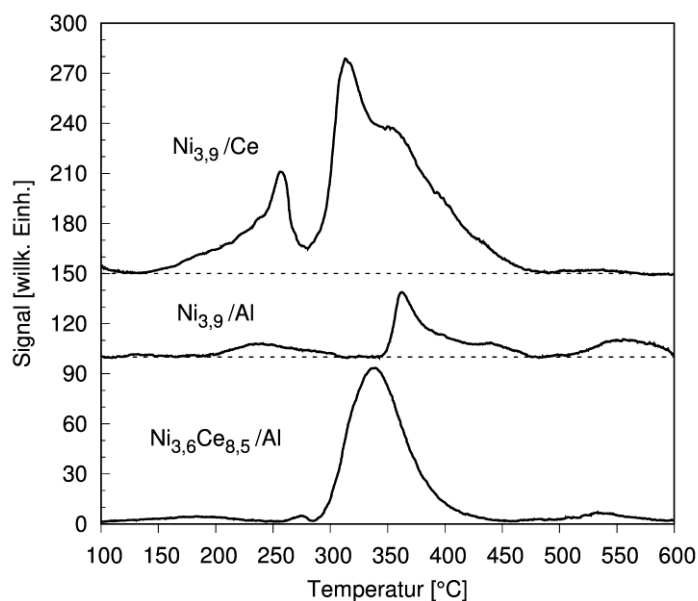


Abbildung 6.3: TPR-Analyse der Katalysatorproben Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al, Ni_{3,9}/Al und Ni_{3,9}/Ce. Das Signal wurde auf 30 mg Probe normiert.

Das Pulver-Röntgendiffraktogramm von Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al (Abbildung 6.10, Abschnitt 6.7.3.4) zeigt Reflexe, die CeO₂ zugeordnet werden können und die des Aluminiumoxidträgers. Reflexe von NiO-Spezies wurden nicht beobachtet. Das deutet auf die Bildung eines nichtkristallinen NiO-CeO₂ Mischkristalles hin. Diese Beobachtung wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Abbildung 6.13, Abschnitt 6.7.3.6) und hochauflösende TEM der Probe Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al bestätigt (Abbildung 6.4). Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt die Bildung eines Mischkristalles aus CeO₂ und NiO auf der Al₂O₃-Oberfläche (Abbildung 6.4, B-F). Ni und Ce sind auf der Oberfläche dispergiert und bilden keine segregierten Partikel. Das EDX-Mapping von Ni_{3,9}/Ce zeigt ebenfalls die Bildung eines Mischkristalls (Abbildung 6.14,

Abschnitt 6.7.3.6). Im Allgemeinen sind die Oberflächencharakteristika von Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al und Ni_{3,9}/Ce ähnlich. Die hohe Aktivität, die für den Aluminaträger beobachtet wurde, ist möglicherweise auf strukturelle Differenzen der Oberflächenmorphologie zurückzuführen.

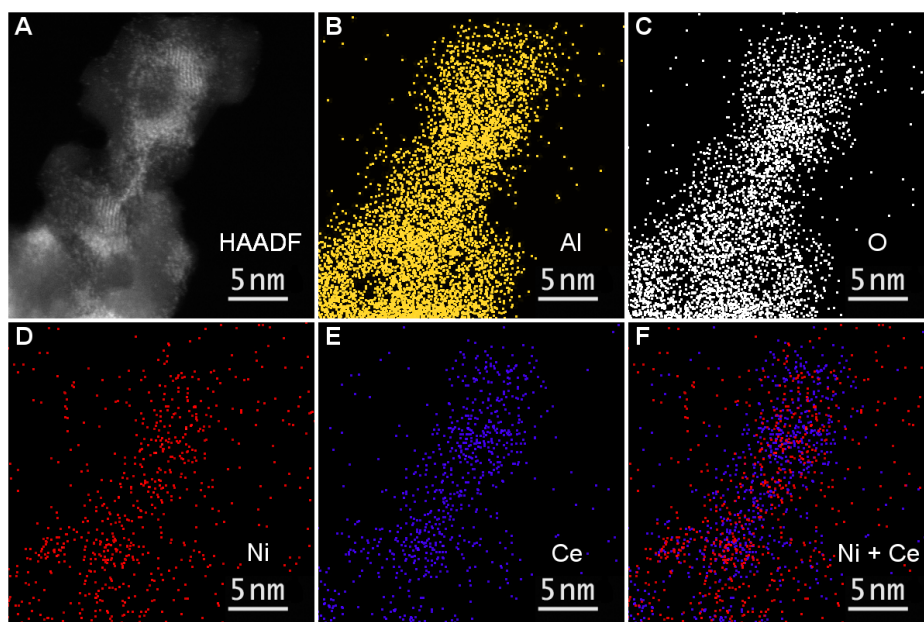


Abbildung 6.4: HAADF-TEM EDX-Aufnahme von Probe Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al. A) HAADF-TEM-Aufnahme. B-E) EDX-Mapping für Al, O, Ni und Ce. F) Überlagerung der EDX Signale von Ni und Ce.

6.4 Schlussfolgerungen

Wir haben einen neuen Weg vorgestellt, um ein aktives NiO-CeO₂/Al₂O₃ System für die katalytische Oxidation von Methan zu erzeugen. Im Vergleich zu ähnlichen, bereits publizierten Materialien, zeigt der Katalysator die höchste Aktivität in dieser Reaktion. Durch Imprägnierung von kommerziell erhältlichem γ -Al₂O₃ mit einem bimetallischen Ni-Ce-Komplex und Zersetzung des Präkursors wurde ein auf Alumina getragener Mischkristall aus NiO-CeO₂ erhalten. Die Einbringung von Ce führte zu einer Zunahme der reduzierbaren Metallzentren an der Katalysatoroberfläche, wodurch die katalytische Aktivität im Vergleich zum Ce-freien System erhöht wurde.

6.5 Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KE 756/21-2) für die finanzielle Unterstützung. S. Schwarz dankt Florian Puchtler für PXRD-Messungen und Thomas Dietel für Kristallstrukturbestimmungen.

6.6 Quellen

- [1] T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, 39, 1-37.
- [2] F. F. Tao, J. J. Shan, L. Nguyen, Z. Wang, S. Zhang, L. Zhang, Z. Wu, W. Huang, S. Zeng, P. Hu, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7798.
- [3] a) S. Schwarz, M. Friedrich, G. Motz, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2266-2271; b) S. Schwarz, M. Friedrich, T. Lunkenbein, R. Kempe, *eingereicht bei ChemCatChem* **2016**.
- [4] M. Cargnello, J. J. Delgado Jaen, J. C. Hernandez Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. J. Calvino Gamez, R. J. Gorte, P. Fornasiero, *Science* **2012**, 337, 713-717.
- [5] R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenan, L. J. E. Hofer, *Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53, 809-812.
- [6] W. Li, Y. Lin, Y. Zhang, *Catal. Today* **2003**, 83, 239-245.
- [7] Y. Zhang, Z. Qin, G. Wang, H. Zhu, M. Dong, S. Li, Z. Wu, Z. Li, Z. Wu, J. Zhang, T. Hu, W. Fan, J. Wang, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, 129, 172-181.
- [8] H. Geng, Z. Yang, J. Ran, L. Zhang, Y. Yan, M. Guo, *RSC Adv.* **2015**, 5, 18915-18921.
- [9] S. M. Vickers, R. Gholami, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 11460-11466.
- [10] U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 323, 226-233.
- [11] Q.-X. Gao, X.-F. Wang, J.-L. Di, X.-C. Wu, Y.-R. Tao, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 574-577.
- [12] F. Yu, X. Xu, H. Peng, H. Yu, Y. Dai, W. Liu, J. Ying, Q. Sun, X. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 507, 109-118.
- [13] M. M. Pakulska, C. M. Grgicak, J. B. Giorgi, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 332, 124-129.
- [14] M. Cargnello, V. V. T. Doan-Nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, E. A. Stach, R. J. Gorte, P. Fornasiero, C. B. Murray, *Science* **2013**, 341, 771-773.
- [15] a) P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Ann.* **1933**, 503, 84-130; b) J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2400-2402.

6.7 Experimenteller Teil und weiterführende Informationen

6.7.1 Synthese von Salenkomplexen

6.7.1.1 N,N'-Bis(3-methoxysalicyliden)-1,2-diaminocyclohexan (H₂SAL)

20,0 mmol 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd wurden in 50 ml Ethanol gelöst und 10,0 mmol *trans*-1,2-Diaminocyclohexan wurden bei Raumtemperatur zugefügt. Die orange-gelbe Lösung wurde für 1 h unter Rückfluss gerührt und langsam auf 0 °C abgekühlt. Das Produkt wurde mit einer Glasfritte abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und bei 80 °C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 3,028 g (7,9 mmol, 79 %)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 13,51 (s, 2 H); 8,47 (s, 2 H); 6,98-6,91 (m, 4 H); 6,77-6,64 (m, 2 H); 3,72 (s, 6 H); 3,42-3,39 (m, 2 H); 1,89-1,44 (m, 8 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 165,28; 150,98; 147,81; 123,06; 118,23; 117,86; 114,66; 71,09; 55,65; 32,54; 23,70 ppm.

Elementaranalyse (%) für C₂₂H₂₆N₂O₄ berechnet: C 69,1; N 7,3; H 6,9
gefunden: C 68,9; N 7,4; H 6,7.

6.7.1.2 NiSAL · H₂O

Zu einer Lösung von 1,57 mmol N,N'-Bis(3-methoxysalicyliden)-1,2-diaminocyclohexan in 20 ml Aceton und 8 ml Wasser wurden 1,65 mmol Ni(OAc)₂ · 4 H₂O zugefügt und die braune Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Aceton wurde im Vakuum bei 40 °C entfernt. Die verbleibende wässrige Suspension wurde abfiltriert und das Produkt wurde mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 80 °C über Nacht wurde ein orange-braunes Pulver erhalten.

Ausbeute: 495 mg (1,13 mmol, 69 %)

Die Molekülstruktur wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Elementaranalyse (%) für C₂₂H₂₆N₂NiO₅ berechnet: C 57,8; N 6,1; H 5,7
gefunden: C 57,3; N 5,9; H 6,6.

6.7.1.3 NiCeSAL

Zu einer Lösung von 5,40 mmol N,N'-Bis(3-methoxysalicyliden)-1,2-diaminocyclohexan in 67 ml Aceton und 25 ml Wasser wurden 5,49 mmol Ni(OAc)₂ · 4 H₂O zugefügt und die braune Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. 5,49 mmol Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O wurden zugegeben und die Suspension wurde 1 h gerührt. Aceton wurde im Vakuum bei 40 °C entfernt. Die verbleibende wässrige Suspension wurde abfiltriert und das Produkt wurde mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 80 °C über Nacht wurde ein hellbraunes Pulver erhalten.

Ausbeute: 2,673 g (3,49 mmol, 65 %)

Elementaranalyse (%) für C₂₂H₂₄CeN₅NiO₁₃ berechnet: C 34,5; N 9,2; H 3,2

gefunden: C 34,1; N 9,0; H 3,8.

6.7.2 Katalytische Studien

Es wurde ein per Rohrofen geheizter Festbettreaktor verwendet. Die Temperaturkalibrierung erfolgte extern am Eingang des Katalysatorbettes. Der Katalysator wurde mit kalziniertem Sand (Grüssing) gemischt, um eine konstante Bettmasse zu gewährleisten. Die Speisung des Reaktors erfolgte mit Luft (gefilterte Pressluft) und Methan (3.5, Rießner-Gase). Die Gase wurden mittels Massenflussregler (SMART6 GSC, Vögtlin) gemischt. Eine Gasmischung von 2 Vol.-% Methan, in Luft mit einem Gesamtfluss von 50 ml min⁻¹ bei Atmosphärendruck wurde verwendet. Der ausgehende Fluss wurde durch angeschlossene Gaschromatographie mit einem Agilent 6890N Gaschromatographen mit einer 30 m GS-CARBONPLOT Säule und einem thermischen Leitfähigkeitsdetektor analysiert. Die einzigen beobachtbaren Produkte waren Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die Katalysatorproben wurden 10 °C-Schritten geheizt und bei der gewünschten Temperatur für 12 min gehalten, um den Methanumsatz an stationären Punkten zu erhalten.

Tabelle 6.1: Berechnete Zusammensetzung der Katalysatorproben, die mit **NiSAL** und **NiCeSAL** imprägniert wurden. Alle Werte gehen von 100 mg Trägermaterial aus.

Probe	Träger	m_{NiSAL} [mg]	m_{NiCeSAL} [mg]	m_{NiO} [mg] ^{a)}	m_{CeO_2} [mg] ^{a)}	Σm [mg] ^{b)}	w_{Ni} [%] ^{c)}	w_{Ce} [%] ^{c)}
Ni _{3,6} Ce _{8,5} /Al	γ -Al ₂ O ₃	0	54	5,27	12,15	117,42	3,53	8,42
Ni _{3,6} Ce _{6,9} /Al	γ -Al ₂ O ₃	6	43	5,22	9,67	114,89	3,57	6,85
Ni _{3,6} Ce _{5,2} /Al	γ -Al ₂ O ₃	12	32	5,16	7,20	112,36	3,61	5,21
Ni _{3,6} Ce _{3,0} /Al	γ -Al ₂ O ₃	19	18	4,99	4,05	109,04	3,60	3,02
Ni _{2,7} Ce _{6,5} /Al	γ -Al ₂ O ₃	0	40	3,90	9,00	112,90	2,72	6,49
Ni _{4,1} Ce _{5,9} /Al	γ -Al ₂ O ₃	14	37	5,99	8,32	114,31	4,12	5,93
Ni _{4,6} Ce _{6,5} /Al	γ -Al ₂ O ₃	16	41	6,72	9,22	115,94	4,56	6,47
Ni _{3,9} /Al	γ -Al ₂ O ₃	31	0	5,27	0,00	105,27	3,94	0,00
Ni _{3,9} /Ce	CeO ₂	31	0	5,27	0,00	105,27	3,94	0,00

- a) unter der Annahme, dass sämtliches durch den Komplex eingebrachtes Metall in das entsprechende Oxid umgewandelt wird
b) $\Sigma m = m_{\text{Träger}} + m_{\text{NiO}} + m_{\text{CeO}_2}$
c) berechnet aus Σm

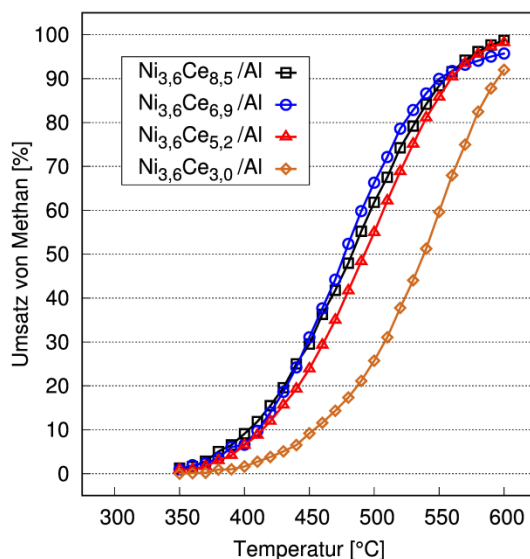


Abbildung 6.5: Methanoxidation für inkrementell sinkende Cerbeladungen durch Mischen von **NiSAL** und **NiCeSAL** während der Imprägnierung. Die Beladung kann bis zu 5,2 Gew.-% Ce ohne deutliche Abnahme der Aktivität verringert werden. Eine niedrigere Cerbeladung führt zu einer deutlich geringeren Aktivität. Raumgeschwindigkeit 6522 h⁻¹.

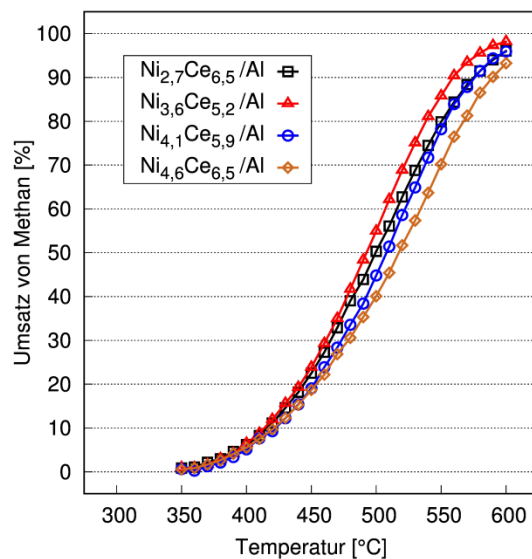
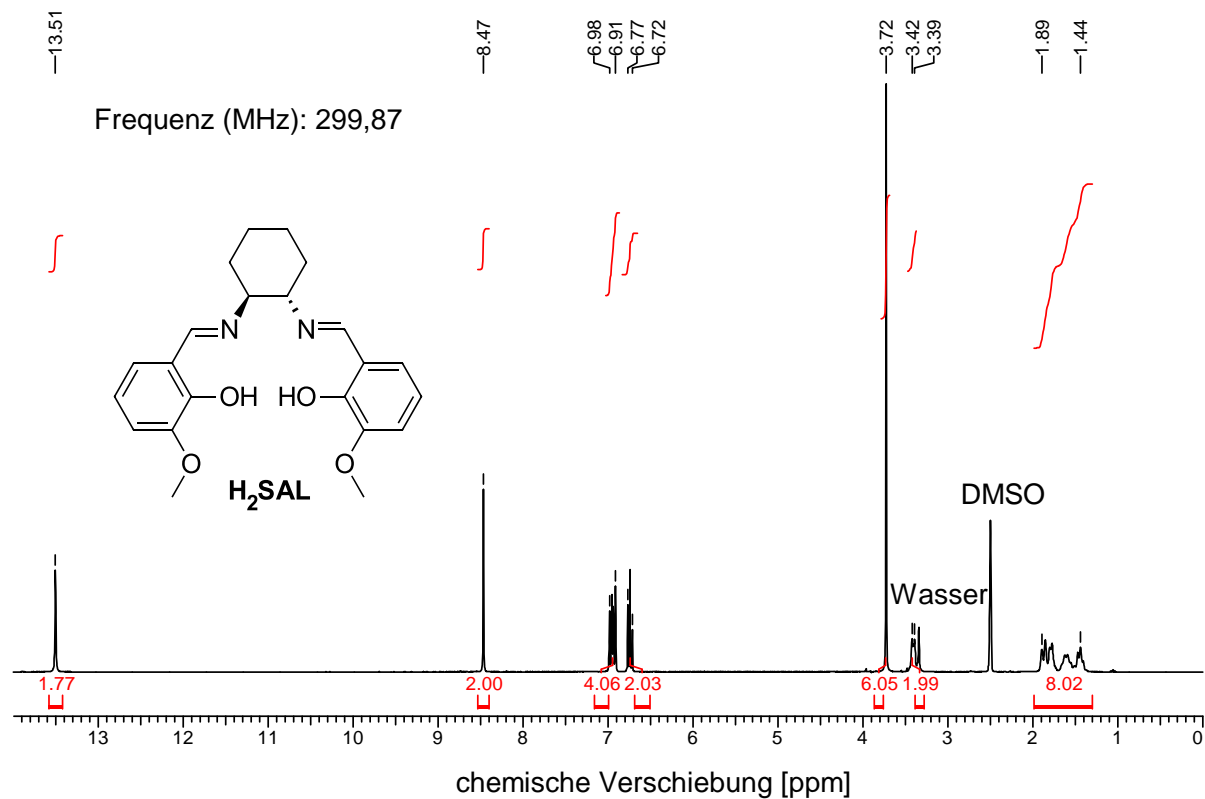
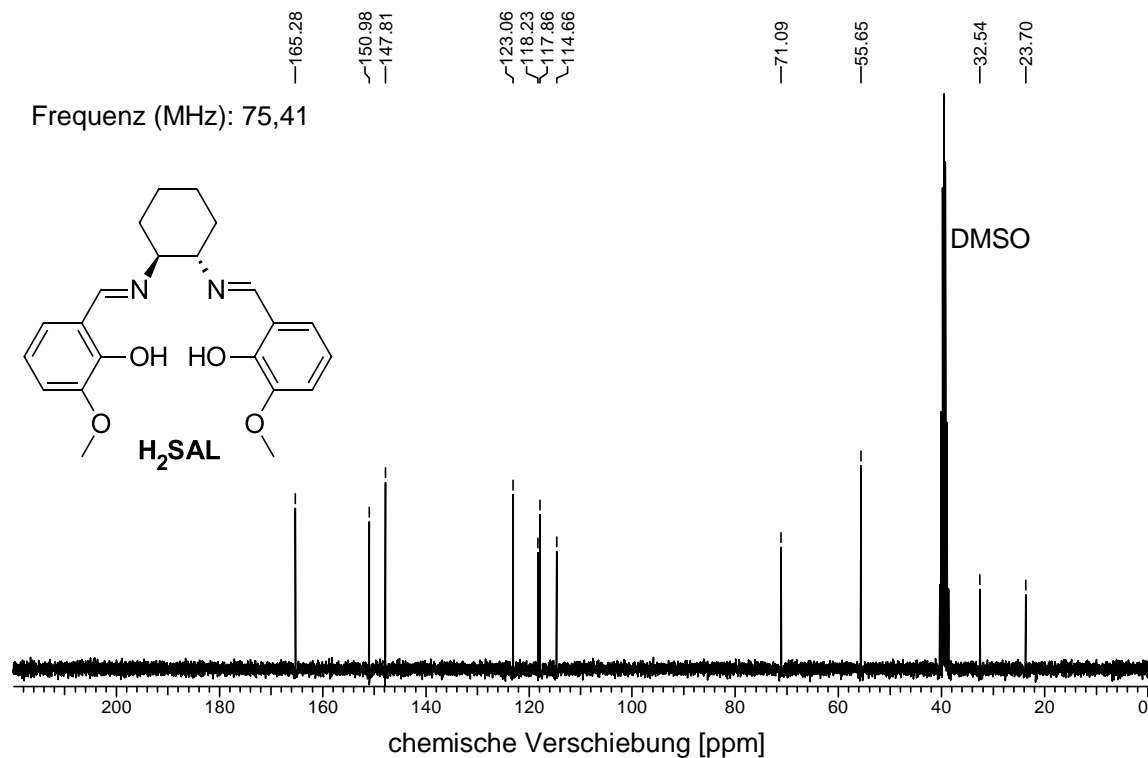


Abbildung 6.6: Methanoxidation für inkrementell veränderte Ni Beladungen. Erhöhung und Erniedrigung der Nickelmenge führt zu keiner signifikanten Aktivitätsänderung. Raumgeschwindigkeit 6522 h⁻¹.

6.7.3 Charakterisierung

6.7.3.1 NMR

NMR-Spektren wurden an einem Varian INOVA 300 (300 MHz für ¹H, 75 MHz für ¹³C) Instrument gemessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm relativ zum Restlösungsmittelsignal angegeben (DMSO-d₆: 2,50 ppm (¹H), 39,51 ppm (¹³C)).

Abbildung 6.7: ¹H NMR von **H₂SAL** in DMSO-d₆.Abbildung 6.8: ¹³C NMR von **H₂SAL** in DMSO-d₆.

6.7.3.2 C/H/N Elementaranalyse

Etwa 5 mg der pulverförmigen Probe wurden in eine Zinkkapsel gefüllt und mit einem Elementar Vario EL III Instrument analysiert.

6.7.3.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle der Komplexe für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindampfen einer Acetonitrillösung (2 ml) der Komplexe (20 mg) bei 20 °C erhalten. Röntgenstrukturanalysen wurden an einem STOE-IPDS II oder Diffraktometer durchgeführt, welches mit einer monochromatischen Molybdänquelle ($\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$) und einer Oxford Cryostream Tieftemperatureinheit (133 K) ausgestattet war. Zur Reflexanalyse, Integration, Bestimmung der Einheitszelle, Bestimmung der Raumgruppe und numerischen Absorptionskorrektur wurden X-Area mit X-Red32 und LANA genutzt. Strukturlösung und Strukturverfeinerung wurden mit SIR97^[1], SHELXL-97^[2] oder SHELXL-2014^[2-3] und WinGX^[4] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden mit anisotropischen Verschiebungsparametern verfeinert bevor alle Wasserstoffatome durch den Berechnungsmodus oder Q-Peaks hinzugefügt wurden. Graphische Ausgaben wurden mit Mercury 3.8^[5] erstellt.

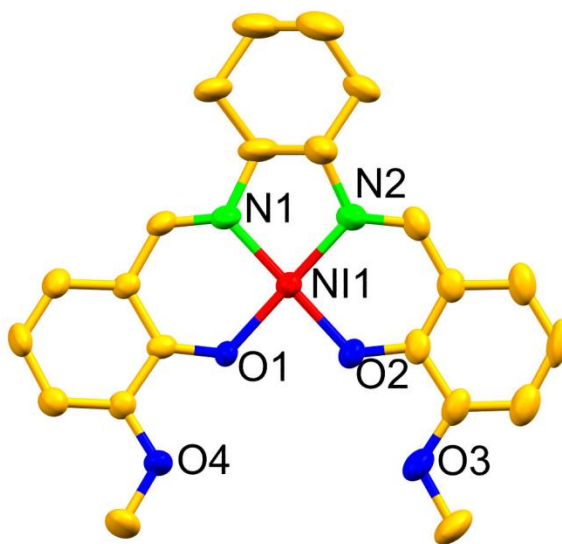


Abbildung 6.9: Molekülstruktur von **NiSAL** (Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittel und Wasserstoffatome sind ausgelassen zur besseren Übersicht).

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten für NiSAL.

Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ NiO ₅	
Formelgewicht	457,14 g mol ⁻¹	
Temperatur	133 K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Dimension der Einheitszelle	a = 8,583(5)	a = 8.583(5)
	b = 21,169(5)	b = 21.169(5)
	c = 22,281(5)	c = 22.281(5)
Volumen	4017(3) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1,512 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,004 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1920	
Kristallgröße	0,311 x 0,094 x 0,077 mm ³	
θ -Bereich zur Datensammlung	0,977 - 26,00 °	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -26 ≤ k ≤ 26, -27 ≤ l ≤ 27	
Verwendete Reflexe	21220	
Unabhängige Reflexe	7722 [<i>R</i> (int) = 0,0720]	
Vollständigkeit zu	97,7 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Min. und max. Transmission	0,984 and 0,991	
<i>Goodness-of-fit</i>	0,777	
Finale <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0513, <i>wR</i> 2 = 0,0992	
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0,1173, <i>wR</i> 2 = 0,1120	
Größter Differenzpeak und tiefstes Loch	0,832 and -0,583 e Å ⁻³	

6.7.3.4 Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD)

Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) wurde mit einem PANalytical XPert Pro Instrument auf Film durchgeführt.

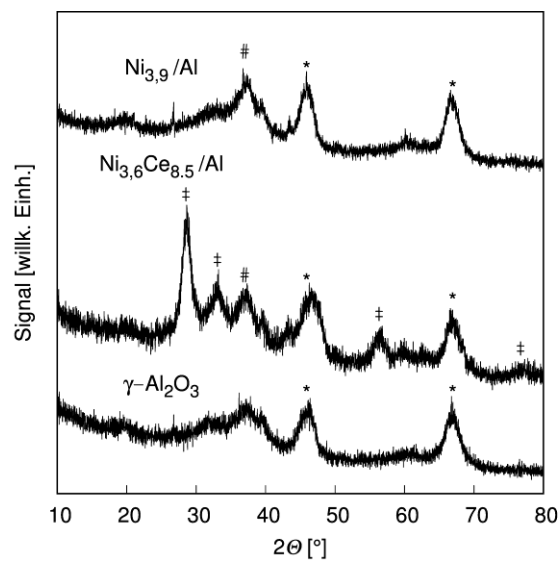


Abbildung 6.10: PXRD-Diffraktogramme von $\text{Ni}_{3,6}\text{Ce}_{8,5}/\text{Al}$ und $\text{Ni}_{3,9}/\text{Al}$. Symbole markieren die Position von Referenzreflexen [NiAl_2O_4 (#), Al_2O_3 (*), CeO_2 (‡)].

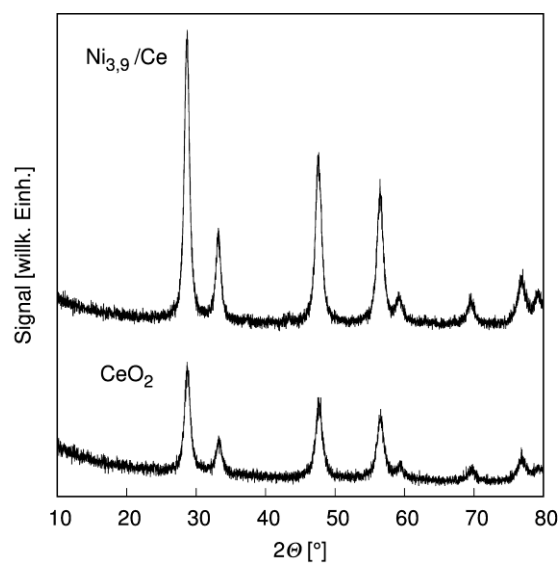


Abbildung 6.11: PXRD-Diffraktogramme von $\text{Ni}_{3,9}\text{Ce}$ und dem unbehandelten Trägermaterial.

6.7.3.5 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

20-50 mg der zuvor für die katalytische Oxidation von Methan eingesetzten Probe wurden in ein U-Rohr aus Quarz gefüllt und unter Stickstoff (100 ml min⁻¹) für 30 min auf 200 °C in einem Quantochrome ChemBET Pulsar erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine TPR-Analyse unter 5 Vol.-% Wasserstoff in 95 Vol.-% Stickstoff von 40-500 °C durchgeführt (100 ml min⁻¹, 5 °C min⁻¹).

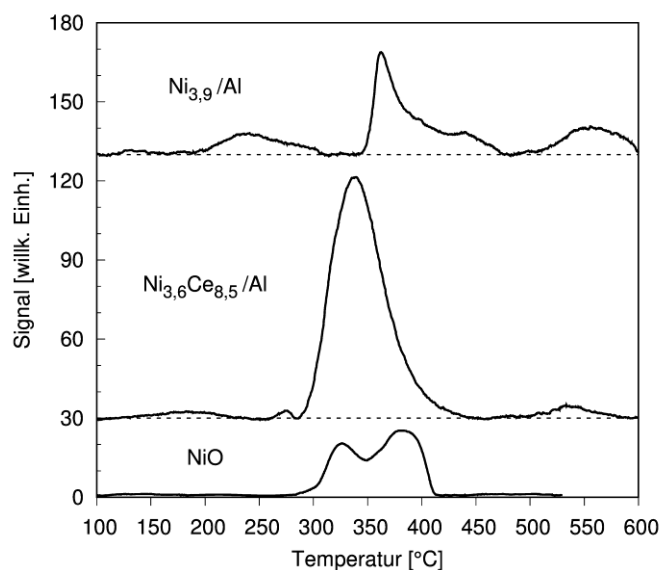


Abbildung 6.12: TPR-Analyse von Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al und Ni_{3,9}/Al im Vergleich zu einer NiO-Probe. Das Signal wurde auf 30 mg Probe normiert.

6.7.3.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Messungen wurden mit einem Zeiss LEO 922O (200 kV, Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) durchgeführt. Die Proben wurden in Chloroform suspendiert und für 5 min mit Ultraschall behandelt. 2 µl der Suspension wurden auf einem ELC 200 Kupfergitter mit *Lacey Carbon* Film (Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, USA) aufgebracht und getrocknet. Weitere TEM- und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Messungen wurden an JOEL JEM-ARM200F (200 kV, JOEL, Freisingen, Germany) durchgeführt.

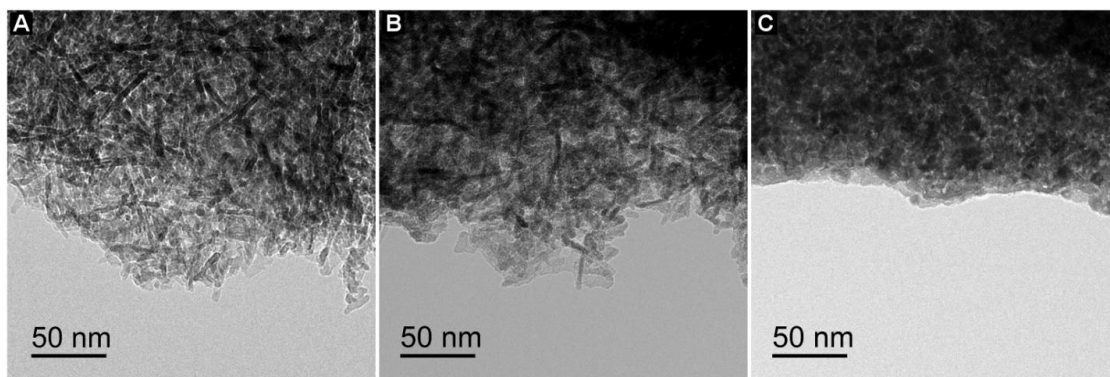


Abbildung 6.13: TEM-Aufnahmen von A) Ni_{3,6}Ce_{8,5}/Al; B) Ni_{3,9}/Al und C) Ni_{3,9}/Ce.

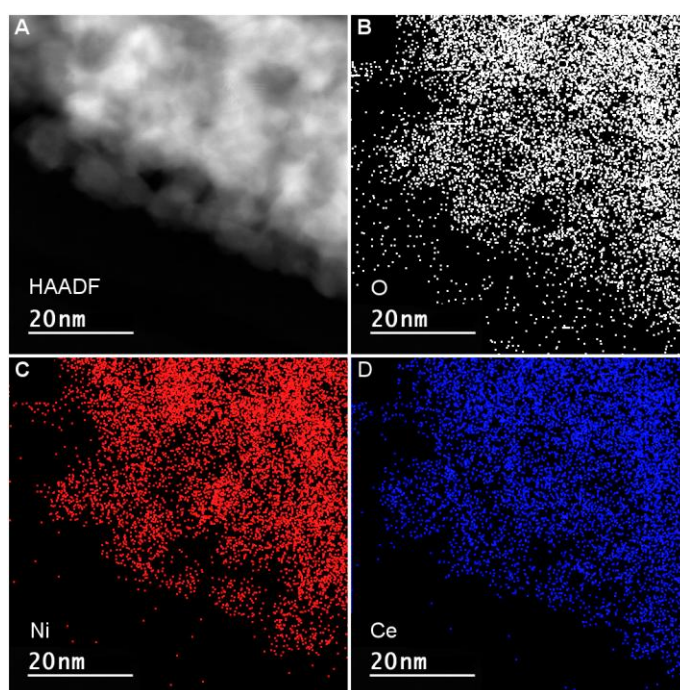


Abbildung 6.14: EDX-Mapping von Ni_{3,9}/Ce.

6.7.4 Quellen

- [1] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115-119.
- [2] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
- [3] G. Sheldrick, *Acta. Cryst.* **2015**, C71, 3-8.
- [4] L. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849-854.
- [5] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466-470.

7 Liste eigener Publikationen

Die folgende Publikation wurde vor Beginn dieser Arbeit veröffentlicht:

S. Schwarz, E. K. Borovinskaya, W. Reschetilowski: Base catalyzed ethanolysis of soybean oil in microreactors: Experiments and kinetic modeling, *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *104*, 610-618.

Folgende Arbeiten wurden während der Arbeit an dieser Dissertation veröffentlicht.

A. Noor, S. Qayyum, T. Bauer, S. Schwarz, B. Weber, R. Kempe: CO₂ and SO₂ Activation by a Cr-Cr Quintuple Bond, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13127-13130.

A. Noor, S. Schwarz, R. Kempe: Low-Valent Aminopyridinato Chromium Methyl Complexes via Reductive Alkylation and via Oxidative Addition of Iodomethane by a Cr-Cr Quintuple Bond, *Organometallics* **2015**, *34*, 2122-2125.

S. Schwarz, M. Friedrich, G. Motz, R. Kempe: Synthesis of hierarchically porous SiCN materials and Pd catalysts based on it for the oxidation of methane, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2266-2271.

8 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Leiter

Prof. Dr. Rhett Kempe,

der es mir ermöglicht hat, an diesem hochinteressanten Thema unter hervorragenden Arbeitsbedingungen mit allen denkbaren wissenschaftlichen Freiheiten zu forschen. Ich bedanke mich für das in mich gelegte Vertrauen und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen.

Ich bedanke mich bei Dr. Christine Denner für die umfassende Unterstützung bei meiner Integration in die Arbeitsgruppe und in allen organisatorischen Fragen. Vielen Dank für die wissenschaftlichen Diskussionen und die Korrektur meiner Dissertation.

Für das Anfertigen von unzähligen TEM-Aufnahmen und die Unterstützung bei ICP-OES Messungen und allen technischen Problemen möchte ich mich bei Martin Friedrich bedanken.

Ich danke Thomas Dietel für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Nicklas Deibl und Andreas Gollwitzer für die Unterstützung bei NMR-Messungen, Florian Puchtler für PXRD Messungen und Birgit Brunner für ICP-OES Messungen.

Meinen Studenten Kevin Ament und Lea Vogel danke ich für ihre wertvollen Beiträgen zur Synthese der bimetallischen Komplexe.

Für die umfassende Unterstützung beim Aufbau des Festbettreaktors bedanke ich mich bei Dr. Christine Denner, Walter Kremnitz, Heidi Maisel, Peter Kolb, Dr. Winfried Kretschmer und der gesamten Mechanikwerkstatt unter Leitung von Peter Müller.

Für die gute Zusammenarbeit während des Pd-Ce-Projektes möchte ich mich bei Dr. Thomas Lunkenbein bedanken.

Anna-Maria Dietel danke ich für die Bereitstellung getrockneter Lösungsmittel und der Unterstützung bei der Elementaranalyse.

Bei Marlies Schilling möchte ich mich herzlich für die große Unterstützung im administrativen Bereich bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Dr. Daniel Forberg, Tobias Schwob, Gabriela Hahn, Sonja Fehn, Sabrina Sachau, Dr. Julia Ewert, Christoph Bäumler, Mirco Eckhardt, und Sandra Keller für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, stets angenehme Stimmung und ständige Hilfsbereitschaft bedanken. Ich danke besonders Tobias Schwob für die Korrektur meiner Dissertation und die stets interessanten Diskussionen.

Meinen Kollegen Dr. Awal Noor, Dr. Sadaf Qayyum, Dr. Torsten Irrgang, Dr. Sina Rösler, Dr. Johannes Obenauf, Dr. Susanne Ruch, Dr. Justus Herrmannsdörfer, Dr. Adam Sobaczynski, Dr. Tobias Bauer, Dr. Isabelle Haas, Dr. Stefan Michlick, Dr. Muhammad Zaheer, Dr. Saravana Pillai, Theresa Winkler, Simone Hoch, Frederick Freitag, Fabian Kallmeier, Dominic Tilgner und Toni Hille danke ich für die gut Arbeitsatmosphäre.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich in nahezu 10 Jahren des Chemiestudiums stets unterstützt haben. Meiner Mutter Betina Danke ich herzlich für die Korrektur meiner Dissertation

9 (Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 5 Nr. 4 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

(§ 8 S. 2 Nr. 5 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§ 8 S. 2 Nr. 7 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Bayreuth, den 06.02.2018

Stefan Schwarz